Oberlin College Library
OCT 9 1924

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

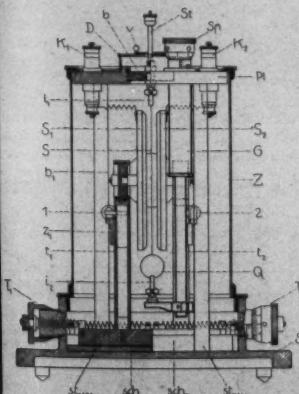
Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 16. Leipzig, 15. August 1924. No. 668. Printed in Germany. 25. Jahrgang.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

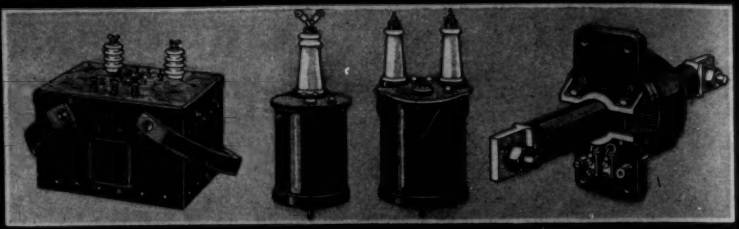
nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Messwandler

für Schaltanlagen und Laboratoriumsgebrauch



Verlangen Sie unsere Auszugsliste 1922 und Sonderlisten 51 VIII, 56 III

SIEMENS & HALSKE A.-G

WERNERWERK, SIEMENSSTADT BEI BERLIN

G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10

kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**

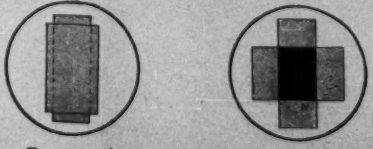
Wissenschaftliche Zeitschriften in vollständigen Reihen

z. B.

Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.

Angebote mit Preisangabe erbeten.

Dr. Steeg & Reuter — Bad Homburg vor der Höhe



Kristalloptik

Polarisations-Prismen — Polarisations-Instrumente — Spektralprismen aus Quarz und Glas

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 16. 15. August 1924. Redaktionsschluß für No. 18 am 5. September 1924. 25. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Ph. Groß u. O. Halpern, Über Verdünnungsgesetze und Verteilung starker Elektrolyte nach der Theorie von Debye. S. 393.

K. C. Kar, Über „spontane Schwankungen" in der Physik. II. S. 397.

G. Joos, Zur Polarisation des Resonanzlichts. S. 400.

E. Rumpf, Der Benedickseffekt im Vakuum. S. 400.

L. Graetz, Zu der Besprechung meines „Lehrbuch der Physik, 5. Aufl.", durch Herrn Hans Küstner. S. 401.

Zusammenfassende Berichte:

H. Stücklen, Über Funkenpotential und Kathodenfall. S. 401.

Besprechungen:

J. Zenneck, Elektronen- und Ionenströme. S. 416.

H. Greinacher, Ionen und Elektronen S. 416.

Berichtigung. S. 416.

Personalien. S. 416.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Verdünnungsgesetze und Verteilung starker Elektrolyte nach der Theorie von Debye.

Von Philipp Groß und Otto Halpern.

I. Einleitung.

Eine Reihe in dieser Zeitschrift erschienener Mitteilungen von Debye und Mitarbeitern[1]) hat die thermodynamische Theorie der starken Elektrolyte zu einem gewissen Abschluß gebracht. Die Voraussetzungen dieser Theorie sind im wesentlichen die beiden folgenden:

1. Die starken Elektrolyte sind praktisch vollkommen dissoziiert, d. h. die Ionenkonzentration ist ein einfach zu berechnendes Multiplum der analytischen Konzentration.

2. Die Abweichungen von der klassischen Theorie der verdünnten Lösungen werden auf die interionischen elektrischen Kräfte zurückgeführt.

Der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung hat bisher immer zu bester Übereinstimmung geführt.

Die vorliegende Untersuchung stellt sich nun das Ziel, die Verteilung eines Elektrolyten zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln zu untersuchen. Dieses Problem scheint interessant, da aus Verteilungsmessungen an starken Elektrolyten Schlüsse auf die Gültigkeit der klassischen Theorie gezogen wurden. Weiter dadurch, daß bestimmte Erscheinungen von der neuen Theorie auch qualitativ anders als von der klassischen Theorie angegeben werden. Schließlich, weil Verteilungsmessungen die Bestimmung des (sehr kleinen) undissoziierten Anteils und damit auch die Berechnung der wahren Dissoziationskonstanten K gestatten, sofern diese Berechnung überhaupt möglich und sinnvoll ist.

Die Lösung der hier beschriebenen Aufgabe erfordert jedoch eine Voruntersuchung, die im Zusammenhang mit Voraussetzung 1 der Debyeschen Theorie steht. Es ist nämlich von vornherein nicht anzunehmen, und wird auch durch die Erfahrung widerlegt, daß die im Wasser starken Elektrolyte auch in jedem anderen Lösungsmittel praktisch vollkommen dissoziieren. Das experimentelle Material scheint dafür zu sprechen, daß die Dissoziation mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abnimmt[1]). Hingegen nimmt der Einfluß der interionischen Kräfte mit abnehmender Dielektrizitätskonstante sehr zu. Dadurch tritt in dem Problem eine Komplikation auf. Denn die sehr großen elektrischen Kräfte sind bedingt durch die Ionenkonzentration, die ihrerseits jetzt nicht mehr in von vornherein bekanntem Verhältnis zur analytischen Konzentration steht. Vielmehr ist es die Aufgabe von II, diesen Zusammenhang, d. h. das neue Verdünnungsgesetz aufzustellen. III enthält Formeln für die Verteilung und für Grenzflächenpotentiale. In IV werden Beobachtungen an dem einfachsten Fall, für den allein, soweit wir sehen, solche vorliegen, mit den Formeln verglichen.

II. Verdünnungsgesetze.

Wir beschäftigen uns lediglich mit binären Elektrolyten, legen der Wertigkeit der Ionen jedoch keine Beschränkung auf. Der allgemeinste Fall läßt sich ganz analog erledigen.

Wir betrachten eine verdünnte Lösung eines binären Elektrolyten $A^{(-z)}B^{(+z)}$, dessen ana-

1) P. Debye u. E. Hückel, I, diese Zeitschr. **24**, 185, 1923; II, **24**, 305, 1923; P. Debye, diese Zeitschr. **25**, 97, 1924; O. Schärer, diese Zeitschr. **25**, 145, 1924.

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 129, 1906.

lytische Konzentration c Mole pro Liter Lösungsmittel sei. Dieser wird dann im Betrage $\alpha (< 1)$ dissoziiert sein. Das Dissoziationsgleichgewicht berechnet sich nach dem generalisierten Ostwaldschen Verdünnungsgesetz aus:

$$\frac{\alpha^2 c f_\alpha^2}{(1-\alpha)} = K. \qquad (1)$$

In (1) bedeutet K die Debyesche Dissoziationskonstante, f_α^2 den Aktivitätskoeffizienten der Lösung, wobei, wie üblich, ein einheitlicher Ionenradius angenommen und das Eigenvolumen der Ionen vernachlässigt ist. Für f_α gilt:

$$\log^{10} f_\alpha = -\frac{C z^2 \sqrt{\alpha c}}{(DT)^{3/2}} \frac{1}{1+\varkappa a}. \qquad (2)$$

Hierin bedeuten: z die Wertigkeit, D die Dielektrizitätskonstante, T die absolute Versuchstemperatur, a den Ionenradius, $C = 1{,}86 \cdot 10^6$, $\varkappa = \frac{5{,}07 \cdot 10^9 \sqrt{\alpha c} z}{\sqrt{DT}}$. Diese Gleichung unterscheidet sich formal nicht von der Debyeschen[1]). Inhaltlich aber wohl, da bei Debye nämlich nach Voraussetzung (1) in dem Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten $\alpha = 1$ gesetzt wird, während hier α erst aus dem generalisierten Verdünnungsgesetz zu bestimmen ist.

Die Auflösung von (1) ist wegen der transzendenten Form geschlossen nicht möglich. Es wird daher notwendig, für die wichtigsten, durch bestimmte Werte von K, D und c charakterisierten Spezialfälle angenäherte Lösungen zu suchen.

a) Die Dissoziation sei sehr beträchtlich, d. h. K sehr groß, D, c beliebig (Fall eines starken Elektrolyten). Dann lautet (1) nach leichter Umformung:

$$x = c - \frac{x^2 f_\alpha^2(x)}{K} = \varphi(x), \quad (x = \alpha c). \qquad (3)$$

Wir bilden der Reihe nach folgende Näherungsformeln[2]):

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= c, \quad x_2 = c - \frac{c^2 f_\alpha^2(c)}{K}, \\ x_3 &= c - \frac{1}{K}\left[c^2 - \frac{2c^3 f_\alpha^2(c)}{K} + \right. \\ &\left. + \frac{c^4 f_\alpha^4(c)}{K^2}\right] f_\alpha^2\left(c - \frac{c^2 f_\alpha^2(c)}{K}\right). \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

Streichen wir jetzt jene Glieder, die in einer Theorie der verdünnten Lösung von vornherein wegzulassen sind, so erhalten wir dann als definitiven Ausdruck:

$$\alpha = 1 - \frac{c f_\alpha^2(c)}{K} + \frac{2c^2 f_\alpha^2(c)\,[c f_\alpha'(c) + f_\alpha(c)]}{K^2} \qquad (5)$$

und entsprechend für die Konzentration des undissoziierten Bestandteiles:

$$\left.\begin{aligned} (1-\alpha)c &= \frac{c^2 f_\alpha^2(c)}{K}\left[1 + \right. \\ &\left. + \frac{2c^2 f_\alpha(c) f_\alpha'(c) + 2c f_\alpha^2(c)}{K}\right]. \end{aligned}\right| \qquad (6)$$

b) K sei beliebig, D sei so klein, daß der maßgebende Koeffizient des quadratischen Gliedes auf der rechten Seite von (3) der Größenordnung nach ungeändert bleibt. Dieser Fall ist wie a zu erledigen.

c) Die Dissoziation sei sehr schwach, d. h. K sehr klein. D mindestens so groß, daß das zweite Glied auf der rechten Seite von (3) mit dem ersten vergleichbar wird. Wir setzen $f_\alpha(x_1) = 1$ und erhalten:

$$x^2 + Kx - Kc = 0,$$

$$\varkappa = -\frac{K}{2} + \sqrt{Kc}\sqrt{1 + \frac{K}{4c}},$$

also:

$$x_1 = \sqrt{Kc} - \frac{K}{2}. \qquad (7)$$

In zweiter Näherung ist $f_\alpha(x) = f_\alpha(x_1)$ zu setzen. Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} x^2 + K_1 x - K_1 c &= 0, \quad \left(K_1 = \frac{K}{f_\alpha^2(x_1)}\right), \\ x_2 &= \sqrt{K_1 c} - \frac{K_1}{2} = \frac{\sqrt{Kc}}{f_\alpha(x_1)} - \frac{K}{2 f_\alpha^2(x_1)}. \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

Für den undissoziierten Bestandteil gilt:

$$c - \varkappa = c + \frac{K}{2 f_\alpha^2(x_1)} - \frac{\sqrt{Kc}}{f_\alpha(x_1)}. \qquad (9)$$

d) Mittlere Dissoziation, d. h. K mittelgroß, D groß, so daß $f_\alpha = 1$ wird (etwa Chloressigsäure in Wasser). Dann sind drei Fälle zu unterscheiden:

$$\alpha)\ \frac{K}{4c} \ll 1, \quad \beta)\ \frac{K}{4c} \gg 1, \quad \gamma)\ \frac{K}{4c} = 1.$$

α und β lassen sich nach c bzw. a erledigen. γ ist nicht entwickelbar und liefert unhandliche Irrationalitäten. Wir verzichten auf die vollständige Berechnung, da diese für das Folgende überflüssig ist.

Um einem naheliegenden Mißverständnis vorzubeugen, sei bemerkt: das Mitnehmen von quadratischen und höheren Gliedern in c bedeutet keine Inkonsequenz in der Theorie der verdünnten Lösungen, solange das Verhältnis der Glieder zum linearen bzw. zu 1 (vgl. 3)) größer ist, als das Verhältnis der Molenzahl des gelösten Stoffes zu der des Lösungsmittels. Es

1) Debye u. Hückel, I, l. c.

2) Der Prozeß konvergiert bekanntlich, weil $\left|\frac{d\varphi(x_1)}{dx}\right| < 1$.

ist nicht zu vergessen, daß c (Volumskonzentration) für sich kein Maß für den Grad der Verdünnung darstellt.

Gleichung (6) gestattet, aus der Messung des undissoziierten Bestandteiles, wie er bei genügend genauen Verteilungsmessungen vorgenommen wird, die bisher ihrer Größenordnung nach unbekannte wahre Dissoziationskonstante K eines starken Elektrolyten zu bestimmen. Dies gilt jedoch nur mit einer aus dem eben Gesagten folgenden Einschränkung. Ist K so groß, daß die höheren Potenzen von c das erwähnte Verhältnis nicht erreichen, so wird der Versuch einer Bestimmung von K nicht nur praktisch unmöglich, sondern überhaupt sinnlos[1]).

Da jedoch keine Anzeichen dafür vorliegen, daß alle Elektrolyte entweder sehr stark oder nur schwach sind, sondern im Gegenteil das Auftreten von Zwischenstufen[2]) in der Literatur angedeutet ist, so glauben wir, daß K zumindest für einige Elektrolyte bestimmbar sein wird.

Die gegebenen Verdünnungsgesetze dürften auch auf einem anderen Gebiet Anwendung finden, nämlich dem der Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln. Diese ist eine Funktion der Ionenkonzentration[3]), die selbst wieder durch das Verdünnungsgesetz mit der analytischen zusammenhängt. Auch das vielfach abnorme Verhalten der osmotischen Koeffizienten in nicht wässerigen Lösungen dürfte sich auf das Zusammenwirken von Verdünnungsgesetz und elektrischen Kräften zurückführen lassen (P. Walden: anomale Leitfähigkeit in Isolatoren). Im Vakuum (Gasraum) wird der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante beherrschend: wir hoffen, auf diesen Punkt im Zusammenhang mit astrophysikalischen Fragen zurückzukommen.

III. Verteilungsgleichgewicht und Verteilungspotential.

Verteilt sich nun ein Elektrolyt, dessen Anionen bzw. Kationen untereinander gleich aber beliebiger Wertigkeit seien, zwischen zwei mischbaren Lösungsmitteln, so gilt bekanntlich für den undissoziierten Bestandteil der Nernstsche Verteilungssatz:

$$\frac{c_1}{c_1'}\overset{m_1}{\underset{m_1'}{}} = K_1 \qquad (10)$$

(c_1 = Konzentration des undissoziierten Bestandteiles in der ungestrichenen Phase, m_1 = Molekulargewicht, K_1 Teilungskonstante.)

Für das Grenzflächenpotential Δ gilt:

$$z_i \varepsilon \Delta = \mu_i - \mu_i' \qquad (11)$$

(ε = Äquivalenzladung, z_i = Wertigkeit, μ_i = Molares thermodynamisches Potential des $i$ten Ions.)

Das Potential ist natürlich von der Wahl des Ions unabhängig.

Der Ausdruck für das Potential ist nun nach beiden Theorien wesentlich verschieden. Klassisch ist Δ konzentrationsunabhängig, nach der neuen Theorie nicht mehr.

Wegen der Elektroneutralität gilt:

$$c_i : c_k = \nu_i : \nu_k, \qquad (12a)$$

$$\nu_i z_i + \nu_K z_K = 0. \qquad (12b)$$

Klassisch ist weiter:

$$\varepsilon z_i \Delta = \mu_{i_0} - \mu_{i_0}' + RT \ln \frac{c_i}{c_2'}, \qquad (13)$$

$$\varepsilon z_K \Delta = \mu_{K_0} - \mu_{K_0}' + RT \ln \frac{c_K}{c_K'}. \qquad (13a)$$

(μ_0 = konzentrationsunabhängiger Teil des thermodynamischen Potentials) und wegen (12a):

$$\Delta_{kl} = \frac{(\mu_{i_0} - \mu_{i_0}') - (\mu_{K_0} - \mu_{K_0}')}{\varepsilon (z_i - z_K)}. \qquad (14)$$

Nach der neuen Theorie gilt jedoch:

$$\varepsilon z_i \Delta = \mu_{i_0} - \mu_{i_0}' + RT \ln \frac{c_i f_{\alpha i}}{c_2' f_\alpha'}, \qquad (15)$$

$$\varepsilon z_K \Delta = \mu_{K_0} - \mu_{K_0}' + RT \ln \frac{c_K f_{\alpha K}}{c_K' f_{\alpha K}'}. \qquad (15a)$$

Daraus wieder wegen (12a):

$$\Delta = \Delta_{kl} + \frac{RT}{\varepsilon (z_i - z_K)} \ln \frac{f_{\alpha i} f_{\alpha K}'}{f_{\alpha K} f_{\alpha i}'}. \qquad (16)$$

Für $z_i = z_K$ wird $f_{\alpha i} = f_{\alpha K}$, d. h. das Grenzflächenpotential eines binären Elektrolyten nimmt den klassischen Wert an. Dabei ist wie überall ein einheitlicher Ionenradius angenommen. Wir haben Doppelsalze ausdrücklich ausgeschlossen, da bei ihnen im allgemeinen wegen des Zerfalles ganz andere Verhältnisse auftreten.

IV. Vergleich mit der Erfahrung.

Ein Vergleich der gegebenen Formeln mit Beobachtungen könnte für leicht durchführbar gehalten werden, wenn man sich an das sehr beträchtliche experimentelle Material über Verteilung erinnert. Doch ist diese Erwartung unberechtigt. Wir haben vielmehr nur einige wenige geeignete Beobachtungen finden können. Als ungeeignet zur theoretischen Auswertung müssen wir nämlich die Mehrzahl der Beobachtungen aus folgenden 3 Gründen erklären:

1. Die beiden Lösungsmittel sind ineinander sehr löslich (z. B. Wasser-Amylalkohol); die Dielektrizitätskonstante der Mischungen unbekannt, die

1) Für Wasser ist diese Grenze für K etwa 20.
2) Essig-, Mono-, Di-, Trichloressigsäure.
3) Debye u. Hückel, II, l. c.

Tabelle I.

Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Benzol[1]), $t = 18^0$ C, $D = 81{,}29$[2]).

Nummer	c	$-2 \log \cdot f a$	γ	$\gamma \cdot K/k \cdot 10^4$	$K/k \cdot 10^3$	Δ Proz.
1	0,03342	0,1866	0,1772	7,27	4,10	0,2
2	0,02759	0,1696	0,1235	5,15	4,17	1,9
3	0,01994	0,1441	0,06996	2,85	4,08	— 0,2
4	0,01701	0,1331	0,05225	2,13	4,08	— 0,2
5	0,01357	0,1189	0,03453	1,40	4,06	— 0,7
6	0,01011	0,1026	0,01993	0,807	4,05	— 1,0
7	0,00913	0,0975	0,01047	0,666	4,04	— 1,2
8	0,00701	0,0854	0,01011	0,404	3,99	— 2,4
9	0,003273	0,0584	0,00225	0,0937	4,17	2,0
10	0,002079	0,0465	0,000932	0,0387	4,19	1,7
					4,09	$\sqrt{\Delta^2} = 1{,}4$

Tabelle II.

Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Chloroform[3]), $t = 25^0$, $D = 78{,}76$.

Nummer	c	$-2 \log \cdot f a$	γ	$\gamma \cdot K/k \cdot 10^3$	$K/k \cdot 10^2$	Δ Proz.
1	0,0588	0,2503	0,153	1,94	1,27	+ 1,6
2	0,0561	0,2445	0,141	1,79	1,27	1,6
3	0,0488	0,2280	0,109	1,41	1,29	3,2
4	0,0329	0,1872	0,0547	0,703	1,29	3,2
5	0,0201	0,1463	0,0254	0,289	1,14	— 9,1
					1,25	$\sqrt{\Delta^2} = 4{,}7$

Tabelle III.

Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol[4]), $t = 25^0$, $D = 78{,}76$.

Nummer	c	$-2 \log \cdot f a$	γ	$\gamma \cdot K/k \cdot 10^3$	$K/k \cdot 10^3$	Δ Proz.
1	0,0583	0,2492	0,5135	1,92	3,73	4,6
2	0,0496	0,2299	0,3747	1,45	3,87	3,6
3	0,0389	0,2036	0,2347	0,947	4,04	3,3
4	0,0244	0,1612	0,1026	0,411	4,00	2,3
5	0,0163	0,1318	0,0482	0,196	4,07	4,1
6	0,0109	0,1078	0,0230	0,0927	4,03	3,1
7	0,0075	0,0894	0,0126	0,0458	3,63	7,2
					3,91	$\sqrt{\Delta^2} = 4{,}3$

Löslichkeitsbeeinflussung durch den zugesetzten Elektrolyten nicht berechenbar, weil die Gesetze der verdünnten Lösungen nicht mehr gelten.

2. Die Verteilungsbeobachtungen sind bei so großen Konzentrationen angestellt, daß die Lösung (zumindest in einer Phase) nicht mehr als verdünnt angesehen werden kann. Dieser Umstand kann bei organischen Lösungsmitteln besonders leicht übersehen werden, da wie schon früher betont, die Molarität pro Liter für sich kein Maß für den Verdünnungsgrad darstellt[5]). Als Beispiel führen wir einen unten berechneten Versuch an, bei dem Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol verteilt wurde, und bei welchem bei den höheren Pikrinsäurekonzentrationen im Toluol diese Grenze wohl schon überschritten wurde. Hierbei erreichte nämlich die Pikrinsäurekonzentration den Wert von 0,51 *n*. Bei dem hohen Molekulargewicht von Toluol (92) und seiner geringen Dichte (0,87) (Polymerisation, die das Verhältnis überdies noch ungeeigneter gestalten würde, ist nicht anzunehmen) entspricht das einem Verhältnis der Molenzahlen von 19 : 1.

3. Die verteilten Elektrolyte sind nur schwach (Essigsäure), die Versuche daher ohne besonderes Interesse.

Wir haben im ganzen 4 Beobachtungsreihen gefunden, die nach den gestellten Anforderungen für eine Berechnung in Betracht kommen. Von diesen besitzt jedoch nur eine einzige einen solchen Grad von Genauigkeit, daß ihr ein Wert für die quantitative Bestätigung der Theorie zukommt. Die verteilte Substanz ist durchweg

1) Rothmund u. Drucker, l. c.
2) Berechnet nach Drude, Wied. Ann. **59**, 17, 1896.
3) Herz u. Lewy, Zeitschr. f. Elektrochemie II, 818, 1905.
4) Herz u. Fischer, Berl. chem. Ber. **38**, 1138, 1905.
5) Vgl. R. Wegscheider, Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 739, 1920.

Pikrinsäure, auf deren Eignung für solche Versuche zuerst wohl Nernst hingewiesen hat. Leider tritt bei den erwähnten Versuchen viel Charakteristisches der neuen Theorie nicht hervor, da die Pikrinsäure nur einwertig ist und die verwendeten Lösungsmittel Säuren nicht dissoziieren. Die Berechnung der Versuche erfolgt durch Kombination von (6) und (10). Das Korrektionsglied in (6) fällt außerhalb der Versuchsgenauigkeit. Im organischen Lösungsmitel ist nach dem Gesagten die analytische Konzentration gleich der des undissoziierten Bestandteiles zu setzen. Das Molekulargewicht der Pikrinsäure ist in beiden Phasen dasselbe.

In den Tabellen S. 396 steht unter Nummer die Versuchsnummer, unter c die gemessene analytische Konzentration der Pikrinsäure in Wasser, unter γ die beobachtete Konzentration in der anderen Phase, unter $-2\log f_a$ der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten in der Wasserphase, unter $\gamma \cdot K/f_k$ (K = Dissoziationskonstante, k = Verteilungskonstante) die bis auf einen konstanten Faktor berechnete Konzentration im organischen Lösungsmittel, unter K/k die für jede einzelne Konzentration durch Vergleich von Beobachtung und Rechnung bestimmte Konstante, unter Δ die prozentische Abweichung vom Mittelwert.

Die an sich gute Übereinstimmung der aus der nullkonstantigen Formel berechneten Werte ($\sqrt{\Delta^2} = 1{,}4$) ließe sich durch Einführung eines kleinen negativen Ionenradius noch etwas verbessern. Wir messen diesem Umstand keine Bedeutung bei, da die von Rothmund und Drucker angegebenen Meßfehler mit unserem $\sqrt{\Delta^2}$ etwa zusammenfallen. Die Übereinstimmung der von den genannten Autoren mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes gewonnenen Werte mit den Beobachtungen muß als zufällig bezeichnet werden.

Die Übereinstimmung ist hier wesentlich schlechter, als bei den Messungen von Rothmund und Drucker. Besonders die Beobachtungen in Tabelle II, Nummer 5 und in Tabelle III, Nummer 7 fallen heraus, doch schieben wir die Schuld daran den Experimenten zu. Die Autoren geben an, in der wässerigen Lösung bis zur Sättigungskonzentration gegangen zu sein. In einem gleichzeitig durchgeführten Verteilungsversuch (Wasser-Bromform)[1]), dessen Berechnung wir hier nicht wiedergeben, wird ohne näheren Hinweis eine um 15 Proz. höhere Sättigungskonzentration gemessen. Die höchsten Konzentrationen der hier berechneten Versuche stimmen mit Löslichkeitsbeobachtungen anderer Autoren überein. Bei den Versuchen Tabelle III wird übrigens, wie bereits früher auseinandergesetzt, die Gültigkeitsgrenze der Theorie der verdünnten Lösungen überschritten. Immerhin geht auch aus der mäßigen Übereinstimmung deutlich hervor, das von einer merklichen Polymerisation der Pikrinsäure im organischen Lösungsmittel, wie sie von Herz zur Deutung der Versuche auf Grund der klassischen Theorie ohne weiteren Beweis angenommen wird, nicht die Rede sein kann.

Wir wollen auf eine kleine Modifikation der Verteilungsmessungen hinweisen, die es gestattet, Aktivitäten von „nicht verteilbaren" Elektrolyten verhältnismäßig einfach und genau zu bestimmen. Wird dieser im organischen Lösungsmittel unlösliche starke Elektrolyt der wässerigen Lösung zugesetzt, so ändert sich hierdurch die Aktivität und damit auch die Gleichgewichtskonzentration in beiden Phasen. Aus der Differenz läßt sich der Aktivitätskoeffizient des zugesetzten Elektrolyten berechnen.

Versuche, die mit den gegebenen Formeln und Überlegungen in Zusammenhang stehen, hat der eine von uns in Vorbereitung.

Wien, I. Chemisches Laboratorium und Institut für. Theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 4. August 1924.)

1) Herz u. Lewy, l. c.

Über „spontane Schwankungen" in der Physik. II.

Von K. C. Kar.

In dieser Zeitschrift hat Herr Fürth[1]) vor kurzem meiner Dispersionsmethode[2]) zur Ermittelung der kritischen Dichteschwankung eine Anzahl von Fehlern nachgewiesen. Im Teile I dieser Arbeit werde ich zeigen, daß die Fürthschen Überlegungen nicht einwandfrei sind, im Teile II wird ein strengerer Ausdruck für die kritischen Druck- und Dichteschwankungen und im Abschnitt III für die Schwankung der Dielektrizitätskonstante eines Flüssigkeitsgemisches hergeleitet werden.

I.

Herr Fürth bemerkt in seiner zitierten Arbeit, daß meine Definition der kritischen isothermen Druckschwankung unrichtig ist. Nach mir soll sein:

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \left(\frac{\overline{p^4} - (\overline{p})^4}{(\overline{p})^4}\right)_T \text{ (Kar)}, \qquad (1)$$

1) Fürth, diese Zeitschr. **25**, 111, 1924.
2) Kar, l. c. **24**, 429, 1923.

aber nach der allgemeinen akzeptierten Definition:

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \left(\frac{\overline{(p-\bar{p})^4}}{(\bar{p})^4}\right)_T \quad \text{(Fürth)}. \tag{2}$$

Kombiniert man Gl. (1) und (2), so folgt[3]):

$$\left.\begin{aligned}(\overline{\delta_p^4})_T\ \text{(Fürth)} &= (\overline{\delta_p^4})_T\ \text{(Kar)} - \\ &- \frac{2}{(\bar{p})^3}(2\bar{p}^3 - 3\overline{\bar{p}^2\cdot p} + (\bar{p})^1)\end{aligned}\right| \tag{3}$$

und Herr Fürth schließt, daß der zweite Term auf der rechten Seite der Gl. (3) jedenfalls nicht verschwindet und somit meine Definition von $(\overline{\delta_p^4})_T$ falsch ist. Im Folgenden soll aber gezeigt werden, daß beim kritischen Punkte der zweite Term verschwindet.

Wir haben $p = \bar{p} + e$, wo p der Druck ist, $\bar{p}$ sein Mittelwert und e die Abweichung. Quadriert und kubiert man die obige Gleichung, so erhält man:

$$\bar{p}^2 = (\bar{p})^2 + 2\bar{p}\cdot\bar{e} + \overline{e^2}, \tag{4}$$

$$\bar{p}^3 = (\bar{p})^3 + 3\bar{p}^2\cdot e + 3\bar{p}\cdot\overline{e^2} + \overline{e^3}. \tag{5}$$

Durch Mittelbildung haben wir:

$$\overline{\bar{p}^2} = (\bar{p})^2 + \overline{e^2}, \tag{4a}$$

$$\overline{\bar{p}^3} = (\bar{p})^3 + 3\bar{p}\cdot\overline{e^2}, \tag{5a}$$

wenn wir berücksichtigen, daß $\bar{e} = \overline{e^3} = 0$.

Gezeigt wird in meiner früheren Arbeit[2]), daß $\overline{e^2} = -\Theta\frac{\partial\bar{p}}{\partial v}$ ist und infolgedessen gleich Null wird beim kritischen Punkte. Dann werden:

$$\overline{\bar{p}^2} = (\bar{p})^2, \tag{4b}$$

$$\overline{\bar{p}^3} = (\bar{p})^3. \tag{5b}$$

Nach leichter Rechnung mit Rücksicht auf (4b) und (5b) kann gezeigt werden, daß der zweite Term auf der rechten Seite von (3) verschwindet, d. h.:

$$(\overline{\delta_p^4})_T\ \text{(Fürth)} = (\overline{\delta_p^4})_T\ \text{(Kar)}$$

in der Nähe des kritischen Zustandes. Dann ist aber meine Rechnung in der ersten Arbeit zur Bestimmung der kritischen Dichteschwankung annähernd gültig. Eine strengere Rechnung mit Verwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung wird im zweiten Teile dieser Arbeit gegeben.

Entnimmt man nun den Formeln (33), (34) und (35) meiner ersten Arbeit die Werte von $\overline{\bar{p}^2}$, $\overline{\bar{p}^3}$ und $\overline{\bar{p}^4}$ und setzt sie in (2) ein, so hat man im allgemeinen Zustande[3]):

$$(\overline{\delta_p^4})_T\ \text{(Fürth)} = \frac{3}{n^2} \tag{6}$$

in Übereinstimmung mit dem allgemeingültigen Werte von $(\overline{\delta_v^4})_T$, d. h.: $(\overline{\delta_p^4})_T$, nach Smoluchowski[1]).

Auf ähnlichem Wege kann mit Benutzung der Werte[2]) von $\overline{U^2}$, $\overline{U^3}$, usw. gezeigt werden, daß:

$$(\overline{\delta_T^4})_v\ \text{(Fürth)} = \frac{12}{n^2 f^2}\ ^3). \tag{7}$$

Somit wird die totale Druckschwankung wegen (6) und (7) mit Rücksicht auf Gl. (26) meiner ersten Arbeit in dieser Zeitschrift:

$$\overline{\delta_p^4}\ \text{(Fürth)} = \frac{3}{n^2}\left(1 + \frac{2^2}{f^2}\right). \tag{8}$$

Herr Fürth hat in seiner oben erwähnten Arbeit weiter gezeigt, daß $(\overline{\delta_p^3})_T$ (Fürth) nicht verschwindet, obwohl nach der Definition jedenfalls alle ungeraden δ verschwinden müssen. Das liegt, meine ich, an dem Näherungscharakter der Gl. (34) und (35). Ich will dabei noch bemerken, daß der von A. Waßmuth[4]) angegebene Wert von $(\overline{\delta_T^3})_v$ ebenfalls nicht Null ist, was er eigentlich sein sollte.

II.

In meiner früheren Arbeit wurde angenommen:

$$\int\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}e^{-\frac{U}{\Theta}}\Delta\tau_i, \text{ d. h. } \int\frac{\partial p}{\partial v}e^{-\frac{U}{\Theta}}\Delta\tau_i = 0.$$

Durch einen detaillierten Gedankengang hat Herr Fürth diese Voraussetzung gerechtfertigt. Aus ähnlichen Gründen werden wir voraussetzen, daß beim kritischen Punkte:

$$\int\frac{\partial}{\partial v}(\bar{p}^2)e^{-\frac{U}{\Theta}}\Delta\tau_i = \int\frac{\partial}{\partial v}(\bar{p}^3)e^{-\frac{U}{\Theta}}\Delta\tau_i = 0.$$

Dann können wir mit Berücksichtigung der kritischen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\varkappa = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_\varkappa = 0$$

die Gl. (30) und (31) meiner ersten Arbeit folgendermaßen schreiben:

1) $(\overline{\delta_v^4})_T = A\int_{-\infty}^{+\infty}\delta^4 e^{-\frac{\alpha\delta^2}{2}}\Delta\delta = \frac{3}{n^2}$. Siehe Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205. 1908.

2) K. C. Kar, Phys. Rev. **21**, 672, 1923.

3) Fürth, l. c. Siehe auch A. Waßmuth, Grundlagen u. Anwendung d. Statistisch. Mech., S. 49. Braunschweig 1922.

4) A. Waßmuth, l. c.

1) Fürth, l. c.
2) Kar, l. c.
3) Fürth, l. c.

$$0 = \frac{-\Theta\frac{\partial^2 T'}{\partial v^2}}{T'} + \frac{\Theta\left(\frac{\partial T'}{\partial v}\right)^2}{T'^2}; \qquad (9)$$

$$0 = \frac{-\Theta\frac{\partial^3 T'}{\partial v^3}}{T'} + \frac{3\frac{\partial^2 T'}{\partial v^2}\cdot\frac{\partial T'}{\partial v}}{T'^2} - 2\frac{\Theta\left(\frac{\partial T'}{\partial v}\right)^3}{T'^3}. \qquad (10)$$

Man kann leicht einsehen, daß die Gl. (9) und (10) zu den kritischen Bedingungen (4b) und (5b) führen und daß daher $(\delta_p^3)_T = 0$ ist. Durch Kombination der Gl. (9), (10) und der Gl. (32) der ersten Arbeit haben wir nun:

$$\frac{\Theta\frac{\partial^4 T'}{\partial v^4}}{T'} - \frac{\Theta\left(\frac{\partial T'}{\partial v}\right)^4}{T'^4} = -\frac{\partial^3 \overline{p}}{\partial v^3}, \qquad (11)$$

oder:

$$\overline{p^4} - (\overline{p})^4 = -\Theta^3\frac{\partial^3 \overline{p}}{\partial v^3}, \qquad (12)$$

woraus folgt:

$$(\overline{\delta_p^4})_T = -\frac{\Theta^3\frac{\partial^3 \overline{p}}{\partial v^3}}{(\overline{p})^4}. \qquad (13)$$

Dies ist die Gleichung für die isotherme Druckschwankung beim kritischen Punkte. Dabei möchte ich bemerken, daß Relationen wie in (26) meiner ersten Arbeit in der Nähe des kritischen Zustandes keine Gültigkeit mehr haben werden. Daher kann man nicht gleich aus (13):

$$(\overline{\delta_v^4})_T$$

ermitteln. Aber wir können den Wert auf folgendem Wege erhalten.

Wir haben[1]):

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_0}\Delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0\Delta v^2 + \left| + \frac{1}{2\cdot 3}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)\Delta v^3 + \ldots \right| \qquad (14)$$

Beim kritischen Punkte reduziert sich diese Gleichung zu:

$$p - p_0 = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)\Delta v^3 \qquad (15)$$

durch Vernachlässigung der höheren Glieder.

Nach der van der Waalsschen Gleichung haben wir:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_\varkappa = \frac{27}{8}\cdot\frac{n\Theta}{v_0^4}$$

und daher:

$$\Delta p = -\frac{9}{16}n\Theta\frac{\Delta v^3}{v_0^4}, \qquad (16)$$

oder:

$$\overline{\Delta p^4} = \left(\frac{9}{16}\right)^4\frac{n^4\Theta^4}{v_0^4}\cdot\frac{\overline{\Delta v^{12}}}{v_0^{12}}. \qquad (17)$$

1) C. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, S. 480, Berlin.

Andererseits haben wir mit Rücksicht auf (12):

$$\overline{\Delta p^4} = \frac{27}{8}\cdot\frac{n\Theta^4}{v_0^4}. \qquad (18)$$

Durch Kombination der Gl. (17) und (18) erhalten wir:

$$\frac{\overline{\Delta v^{12}}}{v_0^{12}} = \left(\frac{16}{9}\right)^3\cdot\frac{6}{n^3}. \qquad (19)$$

Machen wir die Annäherung, daß:

$$\frac{\overline{\Delta v^{12}}}{v_0^{12}} = \left(\frac{\overline{\Delta v^4}}{v_0^4}\right)^3,$$

so erhalten wir:

$$(\overline{\delta_v^4})_T = \frac{16}{9}\cdot\frac{\sqrt[3]{6}}{n}. \qquad (20)$$

Nach Smoluchowski[1]) ist:

$$(\overline{\delta_v^4})_T = \frac{16}{9}\cdot\frac{1}{n}, \qquad (21)$$

was in guter Übereinstimmung mit (20) ist.

III.

Betrachtet man die Dielektrizitätskonstante (ε) eines Gemisches als eine Funktion von ϱ_1 und ϱ_2, wo ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der Komponenten sind, so hat man:

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho_1}\right)^2\overline{\Delta\varrho_1^2} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho_2}\right)^2\overline{\Delta\varrho_2^2}. \qquad (22)$$

Ersetzt man nun die Werte von $\overline{\Delta\varrho_1^2}$ und $\overline{\Delta\varrho_2^2}$ nach Gl. (48) meiner ersten Arbeit, so hat man:

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{RT}{N\Delta v}\left[\frac{\varrho_1}{\frac{\partial p_1}{\partial\varrho_1}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho_1}\right)^2 + \frac{\varrho_2}{\frac{\partial p_2}{\partial\varrho_2}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho_2}\right)^2\right], \qquad (23)$$

wenn man $\varkappa = \frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ und ϱ_1 als zwei unabhängige Variable nimmt, folgt:

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{RT}{N\Delta v}\left[\frac{\varrho_1}{\frac{\partial p_1}{\partial\varrho_1}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho_1}\right)^2 + \frac{\varrho_2}{\frac{\partial p_2}{\varkappa\partial\varrho_1}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\varkappa\partial\varrho_1}\right)^2 + \frac{\varrho_2}{\frac{\partial p_2}{\varrho_1\partial\varkappa}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\varrho_1\partial\varkappa}\right)^2\right]^2), \qquad (24)$$

1) Smoluchowski, l. c.

2) Diese Formel unterscheidet sich von der Fürthschen Gl. (85) (vgl. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, S. 62, Braunschweig 1920) insofern als Herr Fürth den totalen Dampfdruck an Stelle von p_1 und p_2 eingeführt hat, was offenbar unrichtig ist, wenn das Gemisch in der Nähe des kritischen Punktes ist.

oder nach Umformung:

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{RT}{N\Delta v}\left\{\frac{\varrho_1}{\frac{\partial p_1}{\partial \varrho_1}}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho_1}\right)^2 + \frac{\varrho_2}{\frac{\partial p_2}{\partial \varrho_2}}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho_2}\right)^2\right\}_x + \frac{M_2}{\varrho_1 N \frac{\partial \log p_2}{\partial x}\Delta v}\cdot\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)^2. \quad (25)$$

Der erste und der zweite Term geben die Schwankungen der Dielektrizitätskonstante durch Dichte- und Konzentrationsschwankungen des Flüssigkeitsgemisches. Der zweite Term stimmt mit der Gl. (66) von Gans[1]) überein und führt zu der Formel, nach welcher Einstein[2]) die Abweichungen der räumlichen Verteilung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen von der gleichmäßigen Verteilung berechnet.

1) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 371, 1923.
2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910.

Kalkutta (Indien), Juli 1924.

(Eingegangen 1. August 1924.)

Zur Polarisation des Resonanzlichts.

(Bemerkung zu der Notiz der Herren Ornstein und Burger[1]).

Von Georg Joos.

Der von den Herren Ornstein und Burger mitgeteilte Gedanke, die Polarisation des Resonanzlichts dadurch zu erklären, daß nur diejenigen Atome absorbieren können, welche eine bestimmte Orientierung zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichts besitzen, war von mir bei der Abfassung der zitierten Arbeit[2]) bereits erwogen, aber aus folgendem Grund wieder aufgegeben worden: Die quantentheoretischen Prinzipien verlangen bekanntlich eine exakte Einstellung, da sonst die Schärfe der Zeeman- und Stark-Effektkomponenten vom Standpunkt der Quantentheorie nicht zu verstehen wäre. Dann würde aber ein Absorptionsakt sehr selten eintreten, da nur wenige Atome gerade die exakte Orientierung besitzen. Gibt man aber einen gewissen Winkelbereich zu, so nähert man sich dem klassischen Standpunkt, von dem aus das Atom als anisotroper Oszillator zu behandeln wäre, bei dem man aber nicht den beobachteten hohen Polarisationsgrad von nahezu 100 Proz. erhalten kann. Diesen Einwand muß ich nach wie vor als stichhaltig ansehen. Im übrigen kann man leicht eine experimentelle Entscheidung treffen, wenn man den Grad der Absorption im polarisierten Licht mit dem im unpolarisierten vergleicht. Diesbezügliche Versuche, auf die ich in meiner Arbeit bereits hinwies, sind im hiesigen Institut im Gang, so daß ich in einigen Wochen über das Ergebnis berichten zu können hoffe.

1) Diese Zeitschr. **25**, 298, 1924.
2) Diese Zeitschr. **25**, 130, 1924.

München, Phys. Inst. d. Techn. Hochsch., Juli 1924.

(Eingegangen 10. Juli 1924.)

Der Benedickseffekt im Vakuum.

Von Erich Rumpf.

In einem Vortrag[1]) auf der Bonner Physikertagung habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß der thermoelektrische Effekt in homogenen Metallen (Benedickseffekt) durch oberflächlich von den Metallen absorbierte Gase hervorgerufen sei. Zu dieser Vermutung wurde ich durch Versuche geführt, die ich mit einem Drosselkreuz in einem evakuierbaren Raum anstellte, und die ergaben, daß der Thermostrom des Drosselkreuzes beim Anspumpen des Gefäßes auf etwa $^1/_{15}$ seines Wertes bei Atmosphärendruck abnahm.

Bei weiterer Verfolgung dieser Versuche zeigte sich jedoch, daß die beobachtete Abnahme des Thermostromes nicht durch eine Abnahme des Benedickseffektes, sondern durch eine nicht zu vermutende Abnahme der Wirkung der Heizvorrichtung mit dem Gasdruck bedingt war. Die Abnahme des Benedickseffektes mit zunehmender Entgasung des Metalles war also nur vorgetäuscht, wodurch meine oben erwähnten Schlußfolgerungen hinfällig wurden.

Die Täuschung war durch folgendes unerwartetes Verhalten der Heizvorrichtung bedingt.

Die beiden etwa 4 mm starken Kupferdrähte, die das Drosselkreuz bildeten, wurden zur Erregung des Benedickseffektes abwechselnd mittels Chrom-Nickel-Spiralen geheizt, die auf dünnen Glimmerblättchen über die Kupferdrähte gewickelt waren. Ich nahm an, daß der in der Heizspirale befindliche Kupferdraht bei gleichem Heizstrom im Vakuum mindestens ebenso warm würde, als in Luft von normalem Druck; diese Annahme erwies sich aber als falsch.

Durch eine Reihe geeigneter Kontrollversuche konnte ich nachweisen, daß die Temperaturdifferenz des geheizten und des ungeheizten Kupferdrahtes auf denselben Bruchteil sank, wie der Ausschlag des in das Drosselkreuz eingeschalteten Galvanometers. Ich konnte mich überzeugen, daß dieses Verhalten nicht durch

1) Physik. Zeitschr. **24**, 437, 1923.

eine schlechtere Kühlung des Drosselkreuzes im Vakuum, sondern durch eine Abhängigkeit der Wärmezufuhr vom Gasdruck hervorgerufen wurde.

Daraus ist zu schließen, daß die Wärmeübertragung von der glühenden Heizspirale auf den Kupferdraht hauptsächlich nicht durch Wärmeleitung durch den Glimmer, sondern durch das Gas erfolgt, wobei sich der Temperatursprung erheblich bemerkbar macht.

Mithin ist die Abhängigkeit des Benedicks-effektes vom Gasdruck durch meine Versuche nicht erwiesen.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, 4. Juli 1924.

(Eingegangen 10. Juli 1924.)

Zu der Besprechung meines „Lehrbuch der Physik, 5. Aufl." durch Herrn Hans Küstner.

Von L. Graetz.

Aus dieser Besprechung in Heft 6 dieser Zeitschrift, S. 142 führe ich zunächst einen Satz an:

„Geradezu ungeheuerlich ist aber der Ausdruck ‚Selbstpotential' für Selbstinduktionskoeffizienten. Das ist umso schlimmer, als der ganze Abschnitt diese witzige Spitzmarke trägt".

Für Physiker braucht dieser Satz keinen Kommentar! (siehe z. B. Kohlrausch, Praktische Physik).

Von derselben Art ist die Bemängelung des Ausdrucks „Extrastrom", der bekanntlich von Faraday herrührt. Armer Faraday! (Herr Kaufmann, auf den sich der Rezensent bezieht, hat natürlich sich nicht gegen das Wort Extrastrom gewendet, sondern gegen meine Erläuterung der scheinbaren Masse mit Hilfe der Extraströme. Ich bin darin anderer Meinung als Herr Kaufmann.)

Von derselben Art ist ferner die Behauptung des Rezensenten, Fig. 159 stelle ein „ganz prähistorisches Nadelgalvanometer" dar. Das ist das bekannte moderne Vorlesungsgalvanometer von Hartmann & Braun. Arme Hartmann & Braun!

München, 1. August 1924.

(Eingegangen 9. August 1924.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über Funkenpotential und Kathodenfall.

Von Hildegard Stücklen.

§ 1. Über die beiden im Titel genannten Gebiete sind in der allerneuesten Zeit mehrere eingehende Berichte erschienen. Im Band 19 des „Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik" veröffentlichte R. Seeliger[1]) einen ausführlichen zusammenfassenden Bericht über den normalen Kathodenfall. Noch weit ausgedehnter beschreibt Gehlhoff[2]) das gesamte Gebiet der „Leitung und Ionisierung in verdünnten Gasen" in Band 3 von „Graetz' Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus". Ebenfalls im Jahre 1923 erschien das Buch von Schumann[3]): „Die elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen", Berlin, Springer, das ganz eingehend die gesamte bis zu diesem Datum erschienene Literatur über Funkenpotentiale behandelt. Wer genaue Angaben oder Resultate aus einem dieser beiden Einzelgebiete sucht, den möchte ich auf diese Arbeiten verweisen. Mir sei es hier gestattet, neben dem Referat einiger seither erschienenen Untersuchungen nur auf die Erscheinungen hinzuweisen, die sich auf beide Gebiete gemeinsam beziehen.

Daß Kathodenfall und Funkenpotential eng miteinander verknüpft sind, ist seit langem bekannt. J. J. Thomson[4]) hat wohl als erster darauf aufmerksam gemacht, daß die minimale Funkenspannung nahe identisch ist mit dem normalen Kathodenfall. Strutt[5]) und nach ihm Williams[6]) zeigten später, daß beide in verschiedenen Gasen sich in gleichem Sinne ändern, und dieses Resultat ist später oft bestätigt worden. Townsend[7]) definiert geradezu das Funkenpotential als die Spannung, die nötig ist, um einen sehr schwachen Strom dauernd zu unterhalten.

§ 2. Wir wollen hier zunächst die Definitionen anführen, die in letzter Zeit die üblichen sind.

1) R. Seeliger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **19**, 222, 1923.

2) L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnetismus, Bd. III, Lieferung 4, Artikel v. G. Gehlhoff. Leipzig 1923.

3) W. O. Schumann, Elektr. Durchbruchfeldstärke von Gasen. Berlin 1923.

4) J. J. Thomson, Recent Researches, § 162, S. 158. Oxford 1893.

5) R. J. Strutt, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **193**, 377. 1900.

6) E. H. Williams, Phys. Rev. **31**, 216, 1910 u. **32**, 585, 1911.

7) J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) **9**, 289, 1905.

Nach Warburg[8]) nennt man normalen Kathodenfall die Potentialdifferenz zwischen der Kathode einerseits und einem Grenzpunkt zwischen Faradayschem Dunkelraum und negativem Glimmlicht andrerseits. Da im negativen Glimmlicht bei geringen Drucken das Potentialgefälle klein ist, so kommt es auf die genaue Lage dieses Grenzpunktes nicht an. Nach Gehlhoff[9]) ist das Potentialgefälle im negativen Glimmlicht nicht zu vernachlässigen, auch bei höheren Drucken nicht absolut druckunabhängig, und so definiert er und mit ihm Stark[10]) den Kathodenfall als die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Grenzpunkt des Hittorfschen Dunkelraumes nach der Seite des negativen Glimmlichts hin. Diese gleiche Definition wendet Rottgardt[11]) an. Die Messungen des Kathodenfalles werden im allgemeinen mit Sonden ausgeführt, über deren Verwendbarkeit oder Unbrauchbarkeit des öfteren Meinungsverschiedenheiten bestanden[12]), auf die ich hier nicht näher eingehen möchte. Jedenfalls hat Schaufelberger[13]) nicht unerhebliche Störungen durch die Sonde in der Potentialmessung festgestellt, solange diese sich an der Grenze des Hittorfschen Dunkelraumes oder im negativen Glimmlicht befand, Störungen, die sich stark mit dem Kathodenmaterial änderten und für *Cu*, *Ni* und *Pb* die größten Werte annahmen, für *Pt* verschwindend waren; er schließt sich darum der Warburgschen Definition an. Skinner[14]) nennt Kathodenfall die Potentialdifferenz zwischen Kathode und dem Gradientminimum, das im negativen Glimmlicht nahe dem Glimmsaum liegt. Holm[15]) diejenige zwischen der Kathode und der Kanalstrahlenquelle im negativen Glimmlicht. Diese beiden Definitionen sind sehr nahe gleich.

Unter dem Funkenpotential verstehen wir die Spannung, die nötig ist, um eine selbständige Entladung eintreten zu lassen, oder nach Thomson[16]), was dasselbe aussagt, das Maximum der Spannung, die an zwei Elektroden gelegt werden kann, ohne daß der Funken übergeht. Man kann bei seiner Bestimmung so vorgehen, daß man eine wachsende Potentialdifferenz anlegt, und beobachtet, wann zum ersten Male eine Entladung auftritt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß das Ende der Funkenverzögerung abzuwarten ist, die auch unter konstanten Versuchsbedingungen stark schwankt, sehr groß sein kann, und durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht vermindert, aber nicht völlig aufgehoben wird. Diese Methode der Funkenpotentialbestimmung ist die allgemein übliche. Um die Wartezeit zu umgehen, auch um einen möglichen Fehler zu vermeiden, der durch zu schnelle Steigerung der Spannung bei noch nicht eintretendem Funken bedingt ist, legt Dubois[17]) eine Überspannung an seine Elektroden, so daß eine Glimmentladung entsteht und beobachtet bei Verminderung der Spannung, wann das die Stromstärke messende Galvanometer gerade noch zuckt. Die in diesem Augenblick anliegende Spannung nennt er Funkenpotential. Da die Ströme die Größe von 10^{-6} Amp. nicht überschreiten, glaubt er die Kathodenoberfläche durch den Stromdurchgang noch nicht verändert zu haben. Bedenklich bei dieser Definition scheint mir folgendes: bei Strömen von 10^{-6} Amp. haben wir es mit einer regelrechten Glimmentladung zu tun, bei der sich vor der Kathode eine positive Raumladung ausgebildet hat. Sie erklärt sich nach J. J. Thomson[18]) durch die viel geringere Geschwindigkeit der auf die Kathode zueilenden positiven Ionen gegenüber den die Kathode verlassenden Elektronen und ihre Existenz ist häufig in der Literatur erwähnt. Das Feld ist dabei auf alle Fälle zwischen der Kathode und dem Glimmlicht konzentrierter als auf der Anodenseite. Schwächt nun Dubois den Strom auf 10^{-8} bis 10^{-9} Amp., so wird damit wohl die Feldverteilung eine gleichmäßigere, ob er aber denselben Potentialverlauf erhält, wie vor oder bei dem ersten Funken bei Anwendung der Methode steigenden Potentials müßte erst nachgewiesen werden, ehe man seine Methode als einwandfrei ansehen könnte.

§ 3. Als zwei der wesentlichsten Unterschiede zwischen dem Kathodenfall und dem Funkenpotential werden angeführt: der Kathodenfall ist vom Material der Kathode abhängig, vom Druck — soweit es sich um den normalen Fall handelt — unabhängig; das Funkenpotential hingegen hängt in hohem Maße vom Druck ab, scheint jedoch nach der Mehrzahl älterer Messungen[19]) ebenso wie nach der Townsend-

8) E. Warburg, Wied. Ann. **31**, 545, 1887 u. **40**, 1, 1890.
9) G. Gehlhoff, Ann. d. Phys. **24**, 553, 1907.
10) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, S. 169. Leipzig 1902.
11) K. Rottgardt, Ann. d. Phys. **33**, 1161, 1910.
12) W. H. Westphal, Verh. d. Deutsch Physik. Ges. **12**, 275, 1910 u. **14**, 223, 1912; A. Wehnelt, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 505, 1911; W. Kossel, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 326, 1921.
13) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1923.
14) C. A. Skinner, Phys. Rev. **5**, 483, 1915 u. **6**, 158, 1915.
15) R. Holm, Physik. Zeitschr. **17**, 402, 1916.
16) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang durch Gase, übersetzt v. E. Marx, S. 368. Leipzig 1906.
17) M. E. Dubois, Ann. de Phys. **20**, 113, 1923.
18) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **50**, 278, 1900.
19) J. B. Peace, Proc. Roy. Soc. London **52**, 99, 1892; W. R. Carr, Proc. and Trans. Roy. Soc. Canada (2) **8**, Sect. III, 161, 1902 u. W. R. Carr, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **201**, 403, 1892.

schen Theorie nicht durch das Elektrodenmaterial beeinflußt zu sein.

Über den Zusammenhang des Kathodenfalls mit dem Kathodenmaterial hat R. Seeliger (a. a. O.) ausführlich berichtet. Ich möchte darum nur die Arbeiten erwähnen, die seither erschienen.

Sehr sorgfältig wurde der Kathodenfall in Luft von Schaufelberger[20]) untersucht. Die Röhren bestanden aus Quarz oder aus Glas, das durch geeignete Behandlung nicht mehr hygroskopisch war, die Luft hatte wochenlang über P_2O_5 gestanden, und durch Ausfrieren mit flüssiger Luft waren ihr die letzten Reste Feuchtigkeit genommen. Der gemessene Kathodenfall war in so getrockneter Luft absolut reproduzierbar. Tab. I zeigt die Resultate.

Tabelle I.

Kathode	$J \cdot 10^3$ Amp.	V_S	V_R	φ
Mg	0,60	247	253	2,7
Al	0,59	302	257	3,0
Bi	0,80	339	313	3,7
Ni	0,54	353	285	—
Fe	0,39	363	301	3,7
Zn	0,27	372	313	3,4
Cd	0,47	375	304	—
Cu	0,40	375	295	4,0
Ir	0,23	379	—	—
Co	0,44	381	—	—
Pb	0,59	392	322	—
Sn	0,36	393	318	3,8
Sb	0,38	396	309	—
Au	0,38	418	322	—
Pd	0,48	421	—	—
Pt	0,40	425	324	4,4
Ag	0,36	428	323	4,1
C	—	(438)	—	4,1

Zum Vergleich sind neben den Schaufelbergerschen Messungen (V_S) die von Rottgardt*)[21]) (V_R) angeführt, die bis dahin als die zuverlässigsten galten. Wie man sieht, liegen die neueren Daten bedeutend höher, was auf das Fehlen von Wasserdampf als Verunreinigung zurückzuführen ist. Wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen. Der Wert für Kohle ist eingeklammert, da bei diesem Versuch die Luft noch nicht die höchste Trockenheit erreicht hatte. Neben dem Betrag für das Potential sind unter φ die Energiemengen angegeben, die nötig sind, um ein Elektron aus der Metalloberfläche zu befreien, und wie ersichtlich besteht der gleiche Gang zwischen beiden Größen. Die φ-Werte sind einer Arbeit von Langmuir[22]) entnommen.

20) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1923.
21) K. Rottgardt, Ann. d. Phys. **33**, 1161, 1910.
22) I. Langmuir, Trans. Am. El. chem. Soc. **29**, 125, 1916.
*) Angegeben bei Rottgardt als Kathodenfall (Gehlhoff'sche Definition) plus Gefälle im Glimmlicht. Nur diese Werte sind vergleichbar mit V_S.

Dieses Parallelgehen von φ mit V greift Günther-Schulze[23]) in einer seiner letzten Arbeiten auf, um daraus die Gesetzmäßigkeit $V_n = C \cdot \varphi$ abzuleiten, wo V_n den normalen Kathodenfall, φ die Auslösearbeit und C eine Gaskonstante bedeutet. Er führt die Berechnung von C für verschiedene Kathodenmaterialien und verschiedene Gase durch und bildet aus den so erhaltenen Werten für jedes Gas das Mittel, um dieses als für das Gas charakteristische Größe darzustellen. Die Konstanz scheint mir jedoch zu fraglich, als daß man C schon diese Bedeutung beilegen könnte; für Neon z. B. weicht der höchste Wert um 23 Proz., der niedrigste um 23 Proz. vom Mittelwert ab, für Argon um 28 Proz. nach oben und um 19 Proz. nach unten, für Stickstoff um 16 Proz. nach oben und um 21 Proz. nach unten. — Da die Werte V_n z. T. sehr alten Messungen und Mittelungen aus Angaben verschiedener Autoren entstammen, z. T. wo keine Daten vorlagen, durch Interpolation aus Werten benachbarter Elemente gewonnen sind[24]), so erklärt die Unsicherheit des in Rechnung gezogenen Kathodenfallwertes vielleicht das Schwanken von C, und man müßte, wenn für viele Gase genaue Werte vorliegen, auf die Gleichung $V_n = C \cdot \varphi$ wieder zurückkommen.

Die Beziehung $V = f(\varphi)$ finden wir wieder in einigen der letzten Untersuchungen über das Funkenpotential. Wie schon oben erwähnt, scheint die Mehrzahl der älteren Messungen auf eine Unabhängigkeit der Entladespannung vom Elektrodenmaterial hinzuweisen. Nur für *Al* und *Mg* wird erwähnt, das Minimumpotential sei ein wenig geringer[25], [26]), und in Luft von mittlerem aber konstantem Feuchtigkeitsgehalte scheinen nach der Reproduzierbarkeit des Minimumpotentials für *Ag*, *Al*, *Zn* und *Cu* große Unterschiede auch nicht zu bestehen[27]). Anders verhält es sich bei Edelgasen nach den Messungen von Holst und Oosterhuis[28]). In Neon, verunreinigt nur durch einige Prozente Helium, fanden diese Autoren folgende Resultate (siehe Tabelle II).

Hierin bedeutet V die Durchschlagsspannung, φ die oben erwähnte Austrittsarbeit der Elektronen. Ein Vergleich der Tabellen I und II zeigt den gleichen Gang in der Reihe des Kathodenmaterials

23) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **24**, 52, 1924.
24) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **20**, 1, 1923 u. **20**, 153, 1923.
25) W. de la Rue u. H. W. Müller, Phil. Trans. Roy. Soc. London **169**, Part. I, 55, 1878.
26) N. Campbell, Phil. Mag. (6) **38**, 1919. Fußnote S. 227.
27) H. Stücklen, Ann. d. Phys. **69**, 597, 1922.
28) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica I, 84, 1921; G. Holst u. E. Oosterhuis, Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **29**, 849, 1920.

Tabelle II.

Kathodenmaterial	V	φ
Na	85 Volt	1,8
Mg	110 „	2,7
Al	130 „	3,0
Fe	140 „	3,7
Cu	150 „	4,0
Ag	160 „	4,1
C	180 „	4,1

zwischen Spannung und Austrittsarbeit. Zwei Elektroden aus verschiedenem Material in ein und derselben Neonröhre ergeben Potentialwerte, die im Verhältnis 1 : 3 variieren, je nach Wahl des Materials der Kathode. Sie sind am niedrigsten für *Cu*- oder *Cs*-Kathode, am höchsten für eine Kohlekathode. Die Anode ist ohne Einfluß. Wird ferner gleiches Elektrodenmaterial in Gefäßen verglichen, die mit verschiedenen Edelgasen gefüllt sind, so variiert auch hier die Durchschlagsspannung im Verhältnis 1 : 3. Holst und Oosterhuis schließen daraus, daß das Funkenpotential in Edelgasen eine Funktion des Gases und des Kathodenmaterials ist.

Eine recht interessante Arbeit erschien kürzlich von Dubois[29]).

Da sie in einem späteren Paragraphen ausführlicher referiert wird, seien hier nur die Ergebnisse über den Materialeinfluß wiedergegeben. Gemessen wurde in Wasserstoff mit Zylinderelektroden, das untersuchte Metall wurde als Kathode verwandt und bestand in einem dünnen Draht ($\Phi = 0{,}25$ mm), der vor dem Versuch stark geglüht und nach Meinung des Autors dadurch vollständig gesäubert war. Der Zustand der Anode — eines Messing- oder Kupferzylinders — ist auf die Ergebnisse ohne Einfluß. Die gefundenen Werte sind folgende:

Tabelle III.

Druck in mm *Hg*	Kathodenmaterial: *W*	*Mo*	*Pt*	*Pd*
0,5	690	665	670	680
0,7	515	500	481	512
1,0	408	402	400	398
1,5	360	361	361	356
2,0	349	353	349	346
2,8	351	355	354	352
10	445	435	442	—
20	545	532	537	—

Bei der in der Arbeit erzielten Meßgenauigkeit können die Werte als gleich angesehen werden. Bei gut ausgeglühten Kathoden würde in Wasserstoff demnach ein Materialeinfluß nicht existieren.

29) E. Dubois, Ann. de Phys. **20**, 113, 1923.

Während die oben erwähnten Arbeiten das Funkenpotential in Edelgasen als materialabhängig betrachten wollen, erschien in den letzten Jahren eine Arbeit von Schüler[30]), der für den Kathodenfall den Einfluß des Materials abzustreiten sucht, und die Höhe des Falles rein aus den Daten der Ionisierungsspannung des untersuchten Gases berechnen möchte. Elektronen und Ionen werden danach, wie auch Townsend es angibt, im Gasraum geschaffen. Die Elektronen müssen, bevor sie die Anode erreichen, positive Ionen schaffen, also dort die der Ionisierungsspannung entsprechende Geschwindigkeit besitzen. Die Länge des Kathoden-Dunkelraumes wird gleich der freien Weglänge eines Elektrons gesetzt, gleich $4 \cdot \sqrt{2}$ (= 5,66)× der freien Weglänge eines Wasserstoffions. Dieses soll demnach 5,66 unelastische Zusammenstöße im Dunkelraum erleiden, was einem Energieaufwand von 5,66 × der Ionisierungsspannung von H_2 entspräche. Nach Franck, Knipping und Krüger[31]) beträgt diese in Wasserstoff: 11,5 Volt, 17,1 Volt und 30,4 Volt, und damit errechnet Schüler die Entladespannung (Kathodenfall + Anodenfall), wenn auf den Anodenfall eine Ionisierungsspannung entfällt, zu:

1. $(5{,}66 \cdot 30{,}4 + 1 \cdot 30{,}4)$ Volt = 202,3 Volt [gefunden 199,5 Volt],

2. $(4{,}66 \cdot 30{,}4 + 1 \cdot 17{,}1 + 1 \cdot 30{,}4)$ Volt = 189,0 Volt [gefunden 188,8 Volt], falls das positive Ion beim ersten Stoß noch keine 30,4 Volt-Geschwindigkeit erreicht hatte,

3. $(5{,}66 \cdot 17{,}1 + 1 \cdot 17{,}1)$ Volt = 113,8 Volt, [gefunden 114,8 Volt], falls alle Stöße mit 17 Volt-Geschwindigkeit erfolgen, was bei höherem Druck zutrifft.

4. $(5{,}66 \cdot 11{,}5 + 5{,}66 \cdot 30{,}4 + 1 \cdot 30{,}4)$ Volt = 267,4 Volt, [gefunden 268,0 Volt], gemessen mit *Fe*-Kathode, und gedeutet als Doppeldunkelraum.

5. $(5{,}66 \cdot 17{,}1 + 5{,}66 \cdot 30{,}4 + 1 \cdot 30{,}4)$ Volt = 299 Volt, [gefunden 299,4 Volt] wie 4.

Analoge Rechnungen sind für Helium (Ionisierungsspannung nach Franck und Knipping[32]) 25,3 bzw. 79,5 Volt) ausgeführt worden; doch kommt hier noch dazu, daß der Anodenfall unter Umständen verschwinden kann, falls das negative Glimmlicht die Anode erreicht. Zur selbständigen Entladung wären also die von der Anode kommenden positiven Ionen nicht unbedingt erforderlich. Die experimentellen Daten stimmen wieder mit den errechneten auffallend überein. Die hier gewonnenen Resultate

30) H. Schüler, Physik. Zeitschr. **22**, 264, 1921.
31) J. Franck, P. Knipping u. Th. Krüger, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **21**, 731, 1919.
32) J. Franck u. P. Knipping, Physik. Zeitschr. **20**, 481, 1919.

widersprechen nun in mehreren Punkten den bisher gewonnenen, und auch vom theoretischen Standpunkt scheinen Einwände berechtigt zu sein:

1. Der so oft und eigentlich von allen Autoren gefundene Materialeinfluß fehlt; dabei ist zu bemerken, daß die Versuche nur in zwei Gasen unter Verwendung zweier Kathodenmetalle angestellt sind, was eine so neuartige Theorie wohl kaum experimentell schon stützen dürfte.

2. Es ist oft nachgewiesen worden, daß die Kathodendunkelraumlänge mehr als eine gaskinetische freie Weglänge eines Elektrons beträgt.

3. Ganz unverständlich ist, warum die freie Weglänge eines Elektrons gleich $4 \cdot \sqrt{2} \times$ der freien Weglänge des positiven Ions gesetzt wird. Nennen wir die freie Weglänge der nur in thermischer Bewegung befindlichen Gasmoleküle λ_G, so wäre die der im elektrischen Felde schnell bewegten Ionen $\lambda_J = \lambda_G \cdot \sqrt{2}$ und die der Elektronen $\lambda_E = 4 \cdot \sqrt{2} \cdot \lambda_G$ zu setzen, also das Verhältnis $\lambda_E : \lambda_J = 4$ und nicht gleich $4 \cdot \sqrt{2}$.

Da die merkwürdigen Stufen der Kathodenfallwerte in den stabilen Formen der Glimmentladung jedoch sicher von Bedeutung sind, so ist zu hoffen, daß die Versuche weiter fortgeführt werden.

§ 4. Über den mutmaßlichen Zusammenhang des Kathodenfalles mit dem Atomgewicht hat Seeliger (a. a. O. S. 233) berichtet. Parallele Versuche für das Funkenpotential sind mir keine bekannt.

Ebenso bringt Seeliger die Abhängigkeit von der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Elektrodenmaterials. Wir finden dort (S. 232) eine sehr anschauliche Figur, die zeigt, wie der Kathodenfall in Argon steigt mit abnehmender langwelliger Grenze der photoelektrischen Empfindlichkeit. Zu ergänzen wäre nur eine seither erschienene Arbeit von Aulenkamp[33]), der die Untersuchung ausdehnt auf Metallverbindungen. Trotzdem die Versuchsanordnung nicht einwandfrei ist — fast alle Materialien waren auf nassem Wege hergestellt, und es wurde nicht für genügende Trocknung gesorgt —, so ist eine gewisse Abhängigkeit nicht zu verkennen. Je aktiver lichtelektrisch das Kathodenmaterial ist, desto niedrigere Werte nimmt auch die Entladespannung an.

In engem Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht die künstliche Herabsetzung des Kathodenfalles durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Zwar sendet eine Glimmentladung genügend lichtelektrisch wirksames Licht aus, um einen schwachen Photostrom dauernd zu erregen, besonders bei Metallen mit hoher langwelliger Grenze, doch kann dieser Strom durch starke Bestrahlung von außen bedeutend vergrößert werden. Zu erklären ist dies so, daß die Photoelektronen den Überschuß positiver Raumladung vor der Kathode verringern und damit den Kathodenfall herabsetzen. Dember und Gehlhoff[34]) verwandten eine Na-K-Legierung in Wasserstoff, die sie mit einer Bogenlampe bestrahlten. Der Kathodenfall konnte beträchtlich, bei sehr intensiver Bestrahlung z. B. von 186 Volt auf 50 Volt herabgesetzt werden. Gehlhoff[35]) wiederholte die Versuche mit K in Argon bei Belichtung mit einer Quarz-Quecksilberlampe und fand ein Sinken von 64 Volt auf 38,5 Volt, und bei Dazwischenschalten von Glas auf 47 Volt. Die langwellige Grenze der Alkalimetalle liegt im sichtbaren Gebiet, die von Cu weit im Ultravioletten. Nicht zu verwundern ist darum, daß die Autoren keine Beeinflussung des Kathodenfalles fanden, wenn sie eine Cu-Kathode in einem Glasgefäß von außen bestrahlten. Auch wenn die Belichtung durch Quarz erfolgte, war der Photostrom zu klein, um von Bedeutung zu sein. Interessant ist auch die Heraufsetzung des anormalen Kathodenfalles, den die gleichen Verfasser unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes fanden.

Denselben Effekt, eine Vergrößerung des Elektronenstromes und damit ein Herabsetzen des Kathodenfalles, kann man nun auch erreichen durch künstliche Ionisierung des Dunkelraumes durch Elektronenbombardement. Im Anschluß an frühere Versuche von G. C. Schmidt[36]) hat Jachan[37]) aus einer Nebenglimmröhre einen Elektronenstrom in den Dunkelraum geführt und damit ein Sinken des Kathodenfalles erzwungen, sogar bis auf Null, falls dieser Strom nur stark genug war.

Eine ähnliche Erscheinung finden wir wieder beim Funkenpotential. Wird die Kathode einer Entladungsstrecke so stark mit Elektronen bombardiert, daß das ihr vorgelagerte Feld wesentlich verzerrt wird, so kann die Entladespannung wesentlich vermindert werden, allerdings nicht unter einen gewissen Minimalwert. Herweg[38]) fand bei 1—5 mm Schlagweite in CO_2 eine Herabsetzung auf die Hälfte, in Luft auf $\frac{1}{2{,}3}$, in H_2 auf etwa $\frac{1}{3}$. Für kleinere Funken war

33) B. Aulenkamp, Zeitschr. f. Phys. **18**, 70, 1923.

34) H. Dember u. G. Gehlhoff, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **8**, 264, 1906.

35) G. Gehlhoff, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **12**, 411, 1910.

36) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**, 622, 1903.

37) A. Jachan, Diss. Berlin 1916.

38) J. Herweg, Ann. d. Phys. **24**, 326, 1907.

sie unabhängig vom Kathodenmaterial und der Funkenlänge. Alle seine Messungen sind bei hohen Feldstärken ausgeführt. Ebenfalls bei hohen Spannungen fand Mercier[39]) das Entladepotential um 3—4 Proz. kleiner, um noch weniger bei höherem Druck, wenn er die Funkenstrecke in CO_2 einer kräftigen ultravioletten Bestrahlung aussetzte, in Luft hingegen war keine Änderung zu konstatieren.

§ 5. Für schwache Bestrahlungen durch ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen oder Gammastrahlen hingegen finden wir ein anderes Verhalten als bei Glimmentladungen. Warburg[40]) hat gezeigt, wie die Bestrahlung allein den Einfluß hat, die Verzögerungszeit zu vermindern, ohne am Wert des Funkenpotentials etwas zu ändern, ein Resultat, das später oft bestätigt ist. Diese Verkleinerung der Verzögerungszeit suchte man sich so zu erklären: der Funken springt zwischen den Elektroden dann über, wenn die Elektronen genügende Geschwindigkeit beim Durchlaufen des Feldes erlangen können, um durch Stoß zu ionisieren. Notwendig dazu ist aber, daß ein erstes Ion zufällig an geeigneter Stelle im Gasraum vorhanden ist, und dieses erste Ion wird entweder durch die permanente durchdringende Strahlung geschaffen, oder es kann durch Bestrahlung künstlich erzeugt werden. Heutzutage kommt man jedoch mit dieser Erklärung nicht restlos aus, ohne aber schon eine neue Theorie zu besitzen, und gerade einige der letzten Arbeiten zeigen deutlich, wie wenig man mit der alten Hypothese den Erscheinungen gerecht werden kann. Ich möchte hier einige neuere Arbeiten erwähnen, die teils die erste Erklärungsweise zu bestätigen scheinen, teils in scharfem Widerspruch damit stehen.

Es ist eine oft beobachtete Erscheinung, daß das Funkenpotential bei konstanter Gleichstromspannung niedriger liegt als bei Wechselspannung, und zwar steigt es erheblich mit wachsender Frequenz. Auf Grund der Annahme, daß ein Ion zufällig in der Funkenstrecke vorhanden sein muß, sucht Campbell[41]) diese Erscheinung zu erklären. Bei seiner Versuchsanordnung beträgt die Zeit, während der mindestens die Minimumspannung an den Elektroden liegt, ca. 10^{-5} bis 10^{-6} sec, er arbeitet mit hochfrequentem Wechselstrom $\left(n \sim \frac{1}{5000}\ \text{sec}^{-1}\right)$. Rechnet er weiter, daß ein Ion, um die 10 cm lange Entladungsbahn zu durchqueren, 10^{-4} sec gebraucht, so schließt er daraus, daß der Funken nicht an einer Stelle entstehen könne, sondern an vielen Teilen der Bahn gleichzeitig, so daß es zum Zünden genügt, wenn jedes Ion nur einen geringen Bruchteil der Bahn zurücklegt. Dieser Schluß wird allerdings hinfällig, wenn man die 100 mal kleinere Zeit berücksichtigt, die ein Elektron zur Durchquerung der Funkenstrecke gebraucht; Campbell glaubt sich zu dieser Rechnungsweise nicht berechtigt, da das Elektron nicht auf der ganzen Wegstrecke frei bleibt, doch scheint sie mir dennoch gültig, wenn man bedenkt, daß bei jedem Stoß mit positiven Ionen auch neue Elektronen geschaffen werden, so daß zwar nicht ein und dasselbe Elektron auf der ganzen Bahn frei ist, hingegen stets neue, die den Weg des ersten fortsetzen. Die Verzögerung nun (gemessen an der Überspannung gegenüber der Gleichstromspannung, die nötig ist, um den Funken zu zünden), findet er an spitzen Elektroden beträchtlich größer als an ebenen oder Kugel-Elektroden, und erklärt das mit der Feldkonzentration an der Spitze. Hier ist das Feld nur in unmittelbarer Nähe der Elektroden genügend groß, um die Ionen zum wirksamen Stoß zu bringen, und die Wahrscheinlichkeit, daß ein positives Ion sich gerade in der Nachbarschaft der Spitze befindet und ionisieren kann, ist beträchtlich kleiner als im homogenen Feld zwischen ebenen Elektroden. Bringt der Verfasser durch einen Hilfsfunken Ionen in die Gasstrecke, so wird die Verzögerungszeit herabgesetzt, ebenso wie durch Bestrahlung mit *Ra*. Werden durch ein seitlich angebrachtes elektrostatisches Feld die Ionen aus der Gasstrecke künstlich herausgezogen, oder die Spannung so langsam angelegt, daß sie, bevor sie genügend Energie zum Stoß haben, an die Elektroden wandern können, so steigt damit auch die Verzögerungszeit. Das Einsetzen des Funkens hängt außer von der Gasionisation aber auch noch von der Kathodenoberfläche ab. Eine theoretische Erklärung dafür gibt Campbell nicht, jedoch berichtet er einige Erfahrungstatsachen. Form und Beschaffenheit der Anode spielen keine Rolle, ebensowenig wie das Material der Kathode (geprüft an *Pt, Zn, Cu, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Ag, Al, Hg, C, Sn, W*), von Ausschlag allein ist ihre Oberflächenbeschaffenheit. „Weich" (kleine Verzögerung) wird jede Kathode durch Glühen, außer *Pt*, das man in HNO_3 kochen muß, „hart" durch Verunreinigungen, vor allem durch Öle, wobei auch schon das Abreiben mit feinem Schmirgelpapier als Verunreinigung zu zählen ist. Außerdem scheinen atmosphärische Einflüsse von Bedeutung zu sein (die Versuche waren im Zimmer bei Atmosphärendruck an-

39) P. Mercier, Diss. Genf 1921; s. a. C. E. Guye u. P. Mercier, Arch. de Genève (5) **2**, 1920.

40) E. Warburg, Ann. d. Phys. **5**, 811, 1901 u. Wied. Ann. **62**, 385, 1897.

41) N. Campbell, Phil. Mag. (6) **38**, 214, 1919; N. Campbell, Phys. Soc. Proc., March 14, 1919.

gestellt), denn an manchen Tagen, meint der Autor, waren die Elektroden trotz aller Mühe nicht weich zu bekommen.

Teilweise zu dem gleichen, teilweise zum entgegengesetzten Resultat gelangt Pedersen[42]). Seine Versuchsanordnung ist die, daß er eine elektrische Welle von einer Seite her direkt, von der anderen über einen Funken auf eine photographische Platte laufen läßt, und auf dieser die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtenbergschen Figuren mißt. In einer früheren Arbeit[43]) ist die Methode ausführlich beschrieben. Er ist in der Lage, Zeiten von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-9} sec recht gut zu bestimmen. Schwierig ist eine Abschätzung, welche Potentiale an seinen Elektroden lagen, sie sind nicht angeführt, und nach den Angaben der Arbeit auch kaum der Größenordnung nach zu berechnen, jedoch sicher viel höher als die Durchschlagsspannung. Die Ergebnisse seiner Arbeit sind folgende: auch bei günstigsten Umständen, wenn die wirksame Spannung das Funkenpotential weit überschritten hat, vergeht eine meßbare Zeit τ_{min} (in seiner Arbeit ca. 10^{-8} sec) zwischen dem Anlegen der Spannung und dem Funkenübergang. Diese Minimalzeit ist unabhängig vom Ionisationszustand der Gasstrecke, sie bleibt die gleiche, ob Ionen zugeführt oder die Strecke künstlich entionisiert wird. In diesem Punkt widersprechen sich Campbells und Pedersens Resultate. Sie ist bei reinen Elektroden unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt des Gases (gemessen in Luft und in H_2) und vom Elektrodenmaterial (untersucht an *Pb*, *Sn*, *Al*, *Zn*, *Cu*, Messing, *Fe*, *Ag*, *Au*, *Pt*, *Ni*, *Mo*, *W*). Sie ist ferner bei reiner Kathode unabhängig von der Beschaffenheit der Anode, sowohl was ihr Material, als auch was die Reinheit ihrer Oberfläche anbetrifft. Für konstante Spannung ist $\tau_{min} = c \cdot l^2$, wo c eine Konstante, l die Funkenlänge bedeutet. Die Verzögerung ist ziemlich unabhängig vom Gas (für Luft, O_2, CO_2 und H_2) und erreicht in Abhängigkeit vom Druck merkwürdigerweise ihr Minimum bei einem viel höheren Druck als demjenigen, der dem Minimumpotential entspricht, Als „rein" gilt eine Kathode, die mit Karborund sorgfältig abgerieben ist, als Verunreinigung jede, noch so geringe Menge öliger Substanz, auch der Funken selbst verunreinigt die Elektrode. — Bei unreiner Kathode liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Verzögerungszeiten steigen um ihr 10—50-faches, sind abhängig vom Ionisierungszustand des Gases und vom Zustand der Anodenoberfläche. Sehr interessant sind die Versuche, die der Autor anstellt, um das Wesen der „Reinheit" zu untersuchen. Ist es das Fehlen einer adhärierenden Schicht von Fremdsubstanzen, oder sind es die mikroskopisch kleinen scharfen Kanten, die das Abreiben mit Karborund auf der Oberfläche schafft? Durch Versuche mit polierten Stahlkugeln und Flüssigkeitsoberflächen (Hg und verdünnter H_2SO_4) einerseits, und mit Karborund geputzten Messingkugeln anderseits kommt er zu dem Schluß, daß die scharfen Kanten die Faktoren sind, die die Verzögerungszeit auf ihren Minimalwert herunterdrücken, Öle und Fette hätten danach nur die Bedeutung, die Risse zu verschmieren, die Oberfläche also glatt zu machen.

Als Funktion der Überspannung und des Ionisierungszustandes der Luft untersuchten Hiller und Regener[44]) die Funkenverzögerung und fanden, daß reproduzierbare Werte nur bei sehr fettfreien Elektroden in sehr weitgehend getrocknetem Gase erhalten werden können. Dabei stellen die Verzögerungszeiten in trockener Luft Minimalwerte dar, sie sind in feuchter Luft stets größer und schwanken sehr mit dem Wasserdampfgehalt. Bei zwei Drucken gemessen scheint die Verzögerungszeit unter sonst gleichen Bedingungen abhängig zu sein vom Druck. In ganz trockner Luft ist sie auch unabhängig vom Ionisationszustand, ein Bestrahlen mit Radium übt keinen Einfluß aus. Erst wenn die Luft von der Trockenheit in den Zustand ganz schwacher Feuchtigkeit übergeht, tritt wieder die bekannte Verkürzung der Verzögerungszeit mit der Bestrahlung ein. Die Beschaffenheit der Anode war in allen Fällen einflußlos. — Die Resultate sind in der bis jetzt vorliegenden vorläufigen Mitteilung allerdings nur aus sehr wenigen Messungen gezogen.

§ 6. Diese geringen Verunreinigungen, die bei der Funkenverzögerung von Einfluß sind, spielen nun überhaupt bei der gesamten Gasentladung eine hervorragende Rolle, und unter diesen nimmt die Feuchtigkeit einen ersten Platz ein. Den Einfluß von Wasserdampf in ganz geringen Mengen nachzuweisen, war das Ziel mehrerer Arbeiten von Edgar Meyer und seinen Schülern, und zwar wurde in Parallelversuchen dem Einfluß auf Kathodenfall und Funkenpotential nachgegangen. Edgar Meyer[45]) mißt mit der gleichen planparallelen Funkenstrecke, für die er früher[46]) in frischer, durch P_2O_5 geleiteten Luft Normalkurven der Entladespannung als Funktion des Druckes aufgenommen hatte. Auf diese Weise hat er stets auf $\pm$ 2 Volt reproduzierbare Bezugswerte. Schon die Vorver-

42) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. **71**, 317, 1923.
43) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. **69**, 205, 1922.

44) W. Hiller u. E. Regener, Zeitschr. f. Phys **23**, 129, 1924.
45) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **65**, 335, 1921.
46) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.

suche hatten ergeben, daß das Funkenpotential sich ändert — um mehrere Volt sinkt, — wenn die Apparatur mehrere Tage unberührt steht. Um nachzuweisen, daß diese Änderungen lediglich dem Einfluß von Wasserdampf zuzuschreiben sind, wurden Vorrichtungen getroffen, um das Gas einesteils in viel höherem Maße zu trocknen, als es bisher geschah, andrerseits konnten geringe Mengen Wasserdampf in die Apparatur eingelassen werden. Während einer Meßreihe, die sich teilweise über einen Monat erstreckte, wurde an der Apparatur nichts geändert, als daß Hähne, die zu den P_2O_5-Gefäßen, bzw. zu einem Wasser enthaltenden Röhrchen führten, geöffnet oder geschlossen wurden und ein angeschmolzenes U-Rohr in flüssige Luft getaucht oder daraus entfernt wurde. Als Einfluß der Feuchtigkeit ergab sich folgendes: Ist der Wasserdampfpartialdruck hoch, so nimmt auch die Entladespannung hohe Werte an, mit geringer werdender Feuchtigkeit fällt das Funkenpotential, um, wenn die Trockenheit extrem groß wird, wieder stark zu steigen. Fig. 1 entnehme ich der Meyerschen Arbeit.

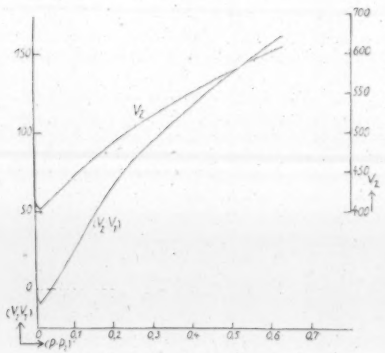


Fig. 1.

Hierin bedeutet: $(p \cdot p_L)'$ den Wasserdampfpartialdruck, $(V_Z \cdot V_1)$ den Überschuß des gemessenen Voltwertes gegenüber dem Normalwert in frischer Luft, und V_Z den Absolutwert der Spannung. Der Charakter der Kurven ändert sich nicht, ob man oberhalb oder unterhalb des für die Minimumspannung charakteristischen Druckes mißt. Zu bemerken ist, daß die Glaswände der Apparatur selbst genügend Feuchtigkeit abgeben, um das Gas „feucht" zu machen, und daß sie sehr lange unter Vakuum und in steter Verbindung mit P_2O_5 stehen müssen, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Ein wesentliches Resultat, das die Arbeit nebenbei ergeben hat, ist wohl, daß man, um genaue Werte für Funkenpotentiale angeben zu können, extrem trockene Gase in extrem getrockneten Gefäßen verwenden muß, was bei allen älteren Messungen nicht geschehen war.

Der Wasserdampfeinfluß in Stickstoff ist nach H. Stücklen[47]) der gleiche wie in Luft.

Den Parallelversuch für Feuchtigkeitseinfluß auf den Kathodenfall stellte Schaufelberger[48]) an. Die Trocknungsvorrichtungen waren die gleichen, wie sie Meyer beschreibt, und um definitive Kathodenfallwerte aufzustellen, mußte auch er wochenlang Luft unter vermindertem Druck mit P_2O_5 in Verbindung bringen, und den letzten Rest Wasserdampf mit flüssiger Luft ausfrieren. Der Einfluß ist hier der gleiche wie beim Funkenpotential. Von hohen Werten bei großer Feuchtigkeit an sinkt der Kathodenfallwert mit zunehmender Trocknung über ein Minimum, um dann stark wieder anzusteigen. Alle oben zitierten Werte sind bei extremer Trocknung erhalten.

Die Bedeutung der auf der Elektrodenoberfläche adhärierenden Gasschicht für das Funkenpotential festzustellen, versuchte H. Stücklen[49]). Es konnte bei diesen Versuchen die Metalloberfläche im Vakuum durch Abschaben erneuert werden. Das erste Schaben zeigt stets eine Änderung, die einem Feuchterwerden des Gases entspricht, späteres Schaben blieb ohne Einfluß. Man kann daraus schließen, daß die Wasserhaut, die einer Oberfläche auch im Vakuum anhaftet, das Funkenpotential nicht beeinflußt, solange sie am Metall sitzt, sich erst bemerkbar macht, wenn sie an den Gasraum abgegeben ist. Eine Gashaut auf dem Metall ist entweder ohne Einfluß, oder sie stellt sich schneller wieder her, als es der Messung zugänglich war. Dies galt für Messing, *Al*, *Cu* und *Ag* in Luft und in Stickstoff. Wurde hingegen *Zn* in Stickstoff geschabt, so erhöhte sich stets das Funkenpotential unabhängig vom Feuchtigkeitsgrad des Gases um wenige Volt und fiel nach einigen Stunden auf den Anfangswert zurück.

Teilweise zu den gleichen Resultaten gelangt Doubis[50]) in der oben erwähnten Arbeit. Ein *Pt*-Draht als Kathode in einer Zylinderfunkenstrecke benutzt, behält das Funkenpotential bei, gleichgültig, ob er frisch ausgeglüht oder mit Wasserstoff beladen ist. Auch W, das allerdings nur wenig H_2 okkludiert, ändert bei dieser

47) H. Stücklen, Ann. d. Phys. **69**, 625, 1922.
48) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1923.
49) H. Stücklen, Ann. d. Phys. **69**, 597, 1922 u. **65**, 369, 1921.
50) E. Dubois, Ann. d. phys. **20**, 113, 1923.

Okklusion nicht die Entladespannung. Sättigt man die Elektroden mit Luft und mißt hernach in H_2, so hat auch diese Beladung keinen Einfluß für W wie für Mo. — Anders verhält sich Pd. Dies zeigt in frisch ausgeglühtem Zustand die Durchschlagsspannung aller übrigen Metalle. Läßt man darauf den Pd-Draht in den angeführten Versuchen 14—17 Stunden lang in H_2 unter Atmosphärendruck stehen (der Draht hatte, ohne geglüht zu werden, doch sehr viel Gas okkludiert, wie aus der Druckmessung hervorgeht), so sinkt das Funkenpotential erheblich, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle IV.

Bemerkung	Druck in mm Hg p=0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,8	Funkenpotential in Volt.
Nach dem ersten Glühen . .	680	512	398	356	346	352	
Nach 14stündig. Stehen in H_2-Atmosphäre .	500	409	355	323	317	322	
H_2 wird fortgepumpt ohne Heizen . . .	526	400	355	326	317	322	
Draht wird geheizt, dann H_2 fortgepumpt .	685	515	410	365	—	—	
nach 17 stündig. Stehen in H_2-Atmosphäre .	407	342	291	269	269	—	
Entladung im Rohr, dann H_2 fortgepumpt .	677	453	369	340	340	—	
2 Std. Vakuum	540	389	339	317	318	329	
Weitere 3 Std. Vakuum . .	—	395	340	322	—	—	
Draht 20′ auf Gelbglut erhitzt . . .	—	515	427	380	374	380	
Weitere 14 Std. Vakuum . .	690	500	420	376	365	369	

Bei jeder einzelnen dieser Versuchsreihen war vor der Messung trockner, frischer Wasserstoff eingeführt, so daß der Gaszustand der gleiche war, nur der Elektrodenzustand sich geändert hatte. Es gelang also nur bei Pd in Wasserstoff, das Funkenpotential als abhängig von der Gasadsorption nachzuweisen. — Ebenso wie hier für die Gasadsorption an Pd findet Dubois nun eine ganz merkwürdige Änderung der Entladespannung mit dem Sauberkeitszustand des Kathodendrahtes. Er sucht nachzuweisen, daß minimale Spuren alkalischer Salze die ohne besonderes Reinigungsverfahren sich stets an der Oberfläche befinden, das Funkenpotential vermutlich beeinflussen. Jedes frische Metall zeigt einen Wert, der erheblich (100—150 Volt beim Minimumpotential) unter dem liegt, der nach einem Ausglühen erreicht wird, ist aber für verschiedene Materialien ziemlich gleich. Dasselbe Fallen läßt sich am ausgeglühten Draht (stets als Kathode benutzt) erzwingen, wenn man ihn oberflächlich mit einer Salzlösung ($NaCl$, KCl, $BaCl_2$, K_2CO_3) bestreicht, oder ihn nur in eine Glasröhre setzt, deren Wände man von außen her mit dem Bunsenbrenner erhitzt, so daß die flüchtigen Salze sich auf dem kälteren Draht niederschlagen. Wird der Draht dann geglüht, oder als Kathode einer Glimmentladung benutzt, so erhält man wieder den Anfangswert des reinen, ausgeglühten Metalles. Auch das Glühen im Bunsenbrenner kann den Draht „reinigen", wenn man ihn nur nachträglich nicht mehr berührt, jedoch hat Abätzen in Säuren keinen Einfluß. Experimente in Luft, CO_2 und H_2 zeigen qualitativ gleiche Ergebnisse, jedoch sind die Änderungen in H_2 am ausgesprochensten. Auffallend ist bei den Versuchen die absolut zu vernachlässigende Rolle, die die Anode bei der Entladung spielt. Ist z. B. der mit Salz verunreinigte Draht Anode, so bleibt die Entladespannung durchaus konstant.

Diese Ergebnisse der Duboisschen Arbeit sind nun qualitativ sehr bemerkenswert, und werden hoffentlich noch weiter verfolgt. Um sie quantitativ auszuwerten, scheint mir die Apparatur an einigen Stellen nicht einwandfrei: 1. Die erstrebte Schutzringwirkung des Feldes hat wohl in keiner der verwandten Röhren bestanden. In der Zylinderfunkenstrecke war der äußere Zylinder durch einen Glasschutz ausgeblendet, in der Entladungsröhre mit planparallelen Elektroden die zwei Elektroden mit je einer dünnen in der Mitte kreisförmig ausgeschnittenen Glimmerdecke bedeckt. Belädt sich diese Schutzhülle, die außerdem, wie angegeben, stets durch das beim Glühen zerstäubende Metall leitend wurde, durch Influenz oder Aufladung mit Ionen, so wird das Feld am Rand verzerrt werden. 2. Es ist aus der Arbeit nicht ersichtlich, wie ein Draht neu eingesetzt werden konnte, ohne die Glasapparatur an mindestens einer Stelle aufzuschneiden und neu zu verblasen. Dies mußte aber während einer Versuchsreihe einige Male geschehen. Wird nachher Apparatur und Füllgas nur einige Stunden getrocknet, bei CO_2 sogar ohne Verwendung flüssiger Luft, so sind sicherlich erhebliche Mengen Wasserdampf im Gefäß, die das Resultat fälschen können. Auch der Wasserdampf, der bei den Versuchen über H_2-Adsorption stundenlang in der Apparatur stand, kam aus einem Kippschen Apparat nur unter Vorschalten irgendwelcher Trockenröhren, und mußte so relativ sehr feucht sein. Es ist nicht anzunehmen daß der vor dem Versuch aus einem Pd-Röhrchen eingelassene Wasserstoff während einer ganzen Meßreihe seine Trockenheit bewahren konnte, wenn

während des häufigen Glühens bei einer Versuchsfolge der Wasserdampf sich so oft von den Wänden lösen oder darauf wieder niederschlagen konnte. Da durch die Arbeit von Edgar Meyer der wesentliche Einfluß der Feuchtigkeit auf das Funkenpotential schon erwiesen war, so ist die Nichtberücksichtigung dieser Fehlerquelle nicht recht verständlich, jedoch scheint aus den sehr zahlreichen, und stets unter wechselnden Versuchsbedingungen angestellten Experimenten hervorzugehen, daß Reinheit und Salzfreiheit der Kathode von wesentlichem Einfluß auf die Entladespannung sind. 3. Viel Nachdruck wird in der Arbeit darauf gelegt, daß der Wert für das Funkenpotential erlangt wurde mit der Methode des „fallenden Potentials". Es wird nicht, wie sonst üblich, das Potential beobachtet, bei dem bei steigender angelegter Spannung zuerst ein Funken zwischen den Elektroden übergeht, sondern nach angelegter Überspannung wird diese so weit erniedrigt, bis eine Galvanometernadel gerade noch zuckt; dabei betrugen die Anfangsströme ca. 10^{-6} Amp., die Endströme nach der Empfindlichkeit des Galvanometers zu urteilen ca. 10^{-8} bis 10^{-9} Amp. Daß die Methode wegen einer nicht zu übersehenden Potentialverteilung vor der Kathode vielleicht nicht ganz einwandfrei ist, haben wir schon weiter oben auseinandergesetzt, und es scheint darum erwünscht, daß man die merkwürdigen Abhängigkeiten, die Dubois bei nicht ganz reinen Elektroden fand, auch beim ersten Funken mit der Methode steigenden Potentials bestätigen könnte.

Edgar Meyer[51]) sucht den Einfluß von *Hg*-Dampf auf die Durchschlagsspannung nachzuweisen, den er durch besondere *Hg*-Fallen und durch Ausfrieren aus dem Elektrodenrohr entfernen kann. Sein Resultat, daß ein solcher nicht besteht, steht im Einklang mit früheren Messungen von Warburg[52]) für den Kathodenfall in N_2 und ist neuerdings auch von Dubois a. a. O. bestätigt worden.

§ 6. Über die Lichterscheinungen von Glimmentladungen ist viel gearbeitet worden, doch führen uns diese spektralen Untersuchungen hier zu weit vom Thema ab. Ich möchte verweisen auf die zusammenfassende Darstellung von Gehlhoff im Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von Graetz (Bd. III, Lieferung 4, S. 878 u. f.), wo auch eine Literaturübersicht sich findet, und wo ausführlich das Auftreten verschiedener optischer Serien an den einzelnen Stellen einer Glimmlichtröhre in Abhängigkeit vom Füllgas und seinen Verunreinigungen, Spannung, Elektrodenmaterial, Druck usf. beschrieben wird. Speziell über das Auftreten der Balmerserie arbeitete Wood[53]), der nachwies, daß unter absolut reinen Versuchsbedingungen in Wasserstoff diese Serie bis zu sehr hoher, und bis dahin nur in Sternspektren aufgefundener Gliednummer auftritt. Ferner untersuchten die Anregungsbedingungen der verschiedensten Spektren in letzter Zeit Seeliger[54]), Seeliger und Mierdel[55]), Seeliger und Schramm[56]); Loest[57]) behandelte optische Erscheinungen bei Kathodenröhren im longitudinalen elektrischen Gegenfeld und bestimmte aus dem Farbenumschlag die Lage der Äquipotentialflächen.

Eine sehr interessante und theoretisch bedeutungsvolle Leuchterscheinung bei äußerst geringen Stromstärken ($i \sim 10^{-9}$ Amp.), haben Holst und Oosterhuis[58]) gelegentlich ihrer Funkenpotentialmessungen beobachtet. In einer Neonröhre bei 1 cm Druck und 1 cm Elektrodenabstand erschien ein erstes ganz schwaches Leuchten an der Anode. Vergrößert man die Stromstärke ein ganz klein wenig, so sieht man von der Kathode aus sich helle und dunkle Schichten zur Anode herübererstrecken. Ihre Begrenzung nach der Kathode hin ist sehr scharf, nach der Anodenseite zu etwas diffuser. Die erste, unmittelbar der Kathode anliegende Schicht ist dunkel. Bei noch weiterer Vergrößerung der Stromstärke ziehen die Schichten sich nach der Kathode hin zusammen und machen dem gewöhnlichen Glimmlicht Platz. Wir sehen hier also optisch einen Übergang von der Potentialverteilung bei äußerst kleinen Stromstärken zu den Feldverzerrungen einer gewöhnlichen Glimmentladung. Ob die Potentialverteilung allerdings wirklich homogen, oder nur in sehr grober Annäherung homogen ist, mag dahingestellt bleiben bis zu weiterer Untersuchung, denn die Messungen mit Sonden, die Townsend[59]) anstellte, und die bei sehr geringen Stromstärken ein nahezu ungestörtes elektrostatisches Feld zeigten, genügen vielleicht nicht den Genauigkeitsansprüchen, die man heute stellt. Die bei Holst und Oosterhuis (a. a. O.) der Röhre anliegende Gesamtspannung betrug, solange die Schichtung wahrgenommen werden konnte, 150 Volt, 7 dunkle Schichten waren sichtbar, der Spannungsabfall

51) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **65**, 335, 1921.
52) E. Warburg, Wied. Ann. **40**, 1, 1890, auf S. 8.

53) Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922.
54) R. Seeliger, Zeitschr. f. Phys. **15**, 27, 1923.
55) R. Seeliger u. G. Mierdel, Zeitschr. f. Phys. **1**, 355, 1920.
56) R. Seeliger u. E. Schramm, Zeitschr. f. Phys. **7**, 93, 1921.
57) W. Loest, Zeitschr. f. Phys. **3**, 130, 1920.
58) G. Holst u. E. Oosterhuis, Physica **1**, 84, 1921; Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **29**, 849, 1920; Phil. Mag. **46**, 1117, 1923; C. R. **175**, 577, 1922.
59) J. S. Townsend, Phil. Mag. **9**, 289, 1905 u. **11**, 6, 1906.

pro Schicht von $\frac{150}{7}$ Volt entspricht somit mit ungefähr 21 Volt der Ionisierungsspannung des Neon. Aus der sehr scharfen Grenze zwischen der ersten dunklen und hellen Schicht schließen die Verfasser nun, daß die Elektronen, die die Gasatome zum Leuchten anregen, aus der Kathode stammen und nicht im Gasraum erzeugt werden.

§ 7. Wir kommen hier zu der vielumstrittenen Frage, ob bei der selbständigen Entladung Elektronen aus der Kathode stammen, und wie überhaupt die gesamte Entladung unterhalten wird. Bekannt ist die Townsendsche Theorie, die allerdings sich nur auf Gase bezieht, in der alle Stöße unelastisch erfolgen. Nach ihr erzeugt jedes negative Teilchen, sobald es auf seiner freien Weglänge die genügende Energie erworben hat, durch Stoß gegen neutrale Moleküle α positive und α negative Teilchen pro Zentimeter durchlaufenem Weg. Das positive Ion möge auf der gleichen Strecke β neutrale Moleküle durch Stoß ionisieren. Ist n_0 die Anzahl der bei der unselbständigen Entladung aus der Kathode durch äußere Einwirkung (photoelektrisch) austretenden Elektronen, und d die Entfernung der Elektroden, so ergibt sich für die Anzahl der Stromträger:

$$n = n_0 \cdot \frac{(\alpha - \beta)\, e^{(\alpha-\beta)\, d}}{\alpha - \beta \cdot e^{(\alpha-\beta)\, d}}$$

und selbständige Entladung kann eintreten, sobald n unendlich wird, d. h. der Nenner des Bruches verschwindet, also für:

$$\alpha = \beta \cdot e^{(\alpha-\beta)\, d}.$$

Hierbei ist angenommen, daß für die selbständige Entladung die Erzeugung der Stromträger ausschließlich im Gasraum erfolgt, daß die Kathode selbst keine Stromträger in den Entladungsraum emittiert. Für sehr geringe Drucke, also hohen Potentialabfall pro freier Weglänge der Ionen, können nach Townsend allerdings auch die positiven Teilchen solche Geschwindigkeiten erlangen, daß sie Elektronen aus der Kathode befreien und somit für diesen Fall ein Materialeinfluß vorhanden wäre. Diesbezügliche Messungen liegen hingegen nicht vor. Die Werte von α und β sind für die verschiedensten Bedingungen von Townsend und seinen Schülern bestimmt worden.

Auf Grund seiner Erfahrungen über die Abhängigkeit des Funkenpotentials von der Anwesenheit alkalischer Salze auf der Kathode hat Dubois in der oben zitierten Arbeit die Townsendsche Theorie etwas erweitert, allerdings in engstem Anschluß an Townsend, der die Ansätze dafür selbst schon gibt. Befreien m positive Ionen aus der Kathode $\gamma \cdot m$ Elektronen, so ergibt sich nach Dubois als Bedingung für die selbständige Entladung statt Townsends 2 konstantiger Formel eine 3 konstantige:

$$\alpha \cdot (\gamma + 1) - (\gamma\alpha + \beta) \cdot e^{(\alpha-\beta)\cdot d} = 0.$$

Eine Möglichkeit, die Gültigkeit der Formel experimentell zu beweisen, existiert bis jetzt nicht.

Einige notwendige Voraussetzungen der Townsendschen Theorie seien erwähnt: 1. Der Gasraum hat eine so geringe Temperatur, daß die thermische Geschwindigkeit der Ionen gegenüber der durch das Feld verursachten, vollständig zu vernachlässigen ist. Die in Volt umgerechnete thermische Geschwindigkeit von Ionen beträgt ungefähr $^1/_{25}$ Volt, und es ist wohl kaum anzunehmen, daß sich das Gas bei den äußerst geringen Stromstärken an einer Stelle soweit erhitzen könnte, daß thermische Geschwindigkeit von Einfluß wäre. In Kathodenröhren allerdings ist, wie weiter unten gezeigt wird, von so hohen Temperaturen geredet worden. 2. Auch die Elektroden sind kalt. Daß bei Glühkathoden, wo die Heizdrähte selbst positive und negative Ionen aussenden, das Funkenpotential ganz erheblich herabgesetzt wird, bedarf keiner Erwähnung, ist doch bei Glühkathodenröhren eine selbständige Entladung mit jeder Spannung zu erreichen, bis herab zur Ionisierungsspannung, sogar zur Anregungsspannung, und falls ein niedervoltiger Bogen existiert[60, 61]), noch darunter.

§ 8. Einer der schönsten Erfolge, die die Townsendsche Theorie zu verzeichnen hat, ist die, daß das Paschensche Gesetz aus ihr folgt. Dieses sagt aus, daß das Funkenpotential für verschiedene Drucke und verschiedenen Abstand der Elektroden nur abhängig ist von dem Produkt der beiden Variabeln $V = f \cdot (p \cdot l)$. Streng genommen hat man unter p nicht den Druck zu verstehen, sondern die Dichte des Gases d, so daß das Paschensche Gesetz zu lauten hat $V = f(d \cdot l)$. Die ungenauere Form $V = f(p \cdot l)$ ist aber so sehr in die Literatur übergegangen, daß oft die wahre Bedeutung vergessen wird und Versuche nötig waren, um ihre Ungültigkeit zu beweisen. Experimentell ist das Gesetz für die verschiedensten Gase öfters bestätigt worden. Für staubfreie Luft mittleren Feuchtigkeitsgehalts (Wasserdampfpartialdruck $< 0{,}04$ mm Hg) liegen neuerdings die genauesten Messungen von Edgar Meyer[62]) vor. Meyer verwandte planparallele Messingelektroden, die häufig gereinigt wurden. Durch einen Ring aus isolierendem Material

60) K. T. Compton, E. G. Lilly u. P. S. Olmstead, Phys. Rev. **16**, 282, 1920.

61) R. Bär, M. v. Laue u. Edgar Meyer, Zeitschr. f. Phys. **20**, 83, 1923.

62) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **58**, 297, 1919.

(Bernstein, Hartgummi) war das innere Feld stets homogen ausgeblendet, und besondere Kontrollmessungen bestätigten, daß an der Ringwandung sich keine störende Wandladung ausbildete. Auf die strenge Homogenität des Feldes haben die Autoren früherer Arbeiten nicht genügend geachtet. Tabelle V gibt die Resultate für $(p_0 l)_{min}$, d. h. den Wert von $(p_0 \cdot l)$ der dem Minimumpotential entspricht. (Die Änderung der Dichte mit der Temperatur ist berücksichtigt.)

Tabelle V.

l	V_0	p_0	$p_0 \cdot l$
0,960	326	5,90	5,66
1,962	327	2,90	5,68
2,979	329	1,90	5,66
4,046	328	1,40	5,67
4,926	326	1,15	5,67
	Mittel: 327		5,67

In diesen Versuchen wurde die Gültigkeit des Paschenschen Gesetzes für kleine Drucke untersucht zu beiden Seiten des Minimumpotentials. Für hohe Drucke sind in der Literatur oft Abweichungen erwähnt worden. Um dies nachzuprüfen, verwendet Stancescu[63] als ein Gas, das möglichst große Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz zeigt, CO_2 und findet das Paschensche Gesetz leidlich bestätigt, wenn man es in der Form $V = f(d \cdot l)$ schreibt (d = Gasdichte), während die Gleichung $V = f(p \cdot l)$ ungültig wird. Seine Messungen umschließen das Druckgebiet von etwa 10 bis 50 Atmosphären, er mißt bis zu Spannungen von 25000 Volt.

Das Paschensche Gesetz nun folgt auch aus einer Theorie, die Holst und Oosterhuis[64] sich abweichend von der Townsendschen Anschauung über Funkenentladungen machen. Ihr Ziel ist, den Materialeinfluß in Edelgasen erklären zu können, und die dazu nötige Annahme: die positiven Teilchen ionisieren nicht im Gas, sondern befreien Elektronen aus der Kathode. Sie können das umso leichter, je kleiner das Richardsonsche φ, d. h. je kleiner die Austrittsarbeit von Elektronen aus dem Metall ist. Nehmen wir an, ein Gas sei ideal, alle nicht ionisierenden Stöße seien vollständig elastisch, so wird ein aus der Kathode stammendes Elektron beim Durchlaufen der Spannung $V : g = \frac{V}{V_i}$ neue positive und negative Ionen schaffen, wo V_i die Ionisierungsspannung des Gases ist. Diese neu geschaffenen Elektronen ionisieren ihrerseits wieder, und so erzeugt das erste Ion eine Nachkommenschaft von $(2^g - 1)$ positiven Ionen. (Nach Messungen von W. Kossel[65] und F. Mayer[66]) könnte man diesen Ansatz nicht machen, da auch unter den günstigsten Bedingungen (Spannung des Strahlungsmaximums) bei weitem nicht jeder mögliche ionisierende Elektronenstoß auch tatsächlich zur Ausführung kommt). Diese positiven Ionen nun fliegen zur Kathode und befreien dort mit einer Wahrscheinlichkeit $W = f(\varphi)$ Elektronen, d. h. es werden $(2^g - 1) \cdot W$ Elektronen erzeugt, und die selbständige Entladung ist möglich, falls $(2^g - 1) \cdot W \geq 1$ ist. Für Magnesium in Neon z. B. findet man aus dem Funkenpotential V und der Ionisierungsspannung V_i: $g = 6$, also ist $W = \frac{1}{63}$, für die Alkalimetalle ist $g = 4$, also $W = \frac{1}{15}$. Die Autoren kommen auf Grund einer Berechnung von G. Hertz[67] zur Endformel für das Funkenpotential:

$$V = V_i \cdot \frac{273 \cdot a \cdot p \cdot \sqrt{2k}}{T \cdot 76 \cdot \lambda_n \cdot 4\sqrt{2}} \cdot \frac{e^{\frac{273 a p \cdot 2 \cdot \sqrt{2k}}{T \cdot 76 \lambda_n g \cdot 4\sqrt{2}}} + 1}{e^{\frac{273 a p \cdot 2 \cdot \sqrt{2k}}{T \cdot 76 \cdot \lambda_n \cdot g \cdot 4\sqrt{2}}} - 1},$$

hierin bedeuten:

V_i = Ionisierungsspannung,
p = Druck in mm Hg,
a = Elektrodenabstand,
$k = 2\frac{m}{M}$; m und M Masse des Elektrons und des Gasatoms,
λ_n = die mittlere freie Weglänge des Elektrons unter normalen Bedingungen.

Für Neon speziell findet man unter Einsetzung der Zahlenwerte:

$$V_i = 22 \text{ Volt}; \quad k = 5{,}42 \cdot 10^{-5}; \quad T = 290^0;$$
$$\lambda_n = 11{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$V_e = 42{,}5 \cdot a \cdot p \cdot \frac{e^{\frac{3{,}85 \cdot \frac{p \cdot a}{g}}} + 1}{e^{3{,}85 \cdot \frac{p a}{g}} - 1}.$$

Die Gleichung sagt aus:

1. $V = f(a \cdot p)$ die Forderung des Paschenschen Gesetzes ist erfüllt.
2. $V = f(g) = f'(\varphi)$ der Materialeinfluß ist vorhanden.
3. $V = f\left(\frac{1}{T}\right)$ das Funkenpotential ändert sich

63) C. Stancescu, Diss. Genf 1916; s. a. C. E. Guye u. C. Stancescu, Arch. de Genève (4) **43**, 131, 1917.
64) G. Holst u. E. Oosterhuis, C. R. **175**, 577, 1922.
65) W. Kossel, Ann. d. Phys. **37**, 407, 1912.
66) F. Meyer, Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914.
67) G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

mit dem reziproken Wert der absoluten Temperatur.

Diese Formel gilt bis jetzt nur für Neon, da dieses Gas für die vorliegenden Versuche als das edelste sich erwies. Der Grund dafür ist nach Holst und Oosterhuis der, daß die Stöße in Neon wirklich erst bei der Ionisierungsspannung unelastisch verlaufen, die Ausbeute unelastischer Zusammenstöße beim Durchlaufen der Resonanzspannung ist zu gering, was auch optisch bestätigt wird, um störend zu wirken. Argonatome verlieren schon in beträchtlicher Anzahl einen Bruchteil ihrer Energie beim Durchlaufen der Anregungsspannung, für *He* kann der metastabilen Zustände wegen der Ansatz nicht gelten, und alle anderen bisher untersuchten Gase besitzen eine zu große Elektronenaffinität. Sobald überhaupt unedle Gase vorliegen, sei es rein oder auch nur als minimale Verunreinigungen in Edelgasen, sobald also die Elektronen schon unelastisch zusammenstoßen, bevor sie die Ionisierungsgeschwindigkeit erlangt haben (die sie in Edelgasen nach einer Anzahl elastischer Stöße erwerben), liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, und es ist bis jetzt nicht möglich, eine auch nur einigermaßen befriedigende Theorie der Erscheinungen zu geben.

§ 9. Etwas geklärter, jedoch noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachten sind die thoretischen Ansichten über die Vorgänge bei der Glimmentladung. J. J. Thomson[68]) war der erste, der die Stoßionisationstheorie auf die Glimmlichterscheinungen anwandte, und damit die einzelnen Phänomene wie Kathodenfall, Kathodensprung, positive Säule, negatives Glimmlicht usw. zu deuten suchte. Townsend[69]) und J. Stark[70]) haben seine Theorie weiter ausgebaut. Doch wußte man damals noch nicht, daß Elektronen bei einem Zusammenstoß nicht notwendig ihre ganze Energie verlieren müssen, und erst nach den klassischen Untersuchungen von Franck und Hertz[71]) über den elastischen Zusammenstoß von Elektronen mit Molekülen konnten Theorien entstehen, die dieses wesentliche Moment mit berücksichtigten. Wohl die eingehendste und bemerkenswerteste unter den neueren Arbeiten ist die lange Reihe der Untersuchungen von R. Holm[72]), ferner die Arbeiten von Skinner[73]) und seinen Schülern. Diese Theorien sind sehr ausführlich in den Berichten von Gehlhoff und von Seeliger (a. a. O.) besprochen worden.

Nur einige experimentelle Untersuchungen möchte ich hier erwähnen, die für die Theorie wesentlich sind. Die Frage nach der Entstehung der Kathodenstrahlen haben Edgar Meyer und H. Schüler[74]) geklärt, allerdings für Enladungsformen, die dem anormalen Kathodenfall entsprechen, jedoch sind die Resultate qualitativ wohl zu verallgemeinern. Ein vor der Kathode angebrachter undurchlässiger Körper wirft auf diese einen Schatten, der bedingt ist durch abgeschirmte Kanalstrahlen. Sind diese Kanalstrahlen die Erzeuger der Kathodenstrahlen, so

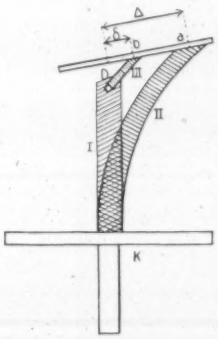


Fig. 2.

muß der gleiche Draht auf einen Leuchtschirm zwischen Draht und Anode aus zwei Ursachen einen Schatten werfen: erstens werden Kathodenstrahlen abgeblendet, zweitens aber sind durch die abgeschirmten Kanalstrahlen Kathodenstrahlen im Schattengebiet auf der Kathode nicht entstanden. Durch Überlagerung eines Magnetfeldes gelang es nun, diese beide Schatten voneinander zu trennen, da ja die Kanalstrahlen weit weniger dem magnetischen Felde folgen als die Kathodenstrahlen, und damit die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Kanalstrahlen nachzuweisen. Fig. 2 gibt die schematische Erscheinung im Magnetfeld wieder.

68) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **50**, 278, 1900; s. a. J. J. Thomson, Electricity through Gases, 2. Aufl. Oxford 1906.

69) J. S. Townsend, The Theory of Ionisation of Gases by Collision. London 1910.

70) J. Stark, Physik. Zeitschr. **2**, 236, 1901.

71) J. Franck, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 235, 1912; J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 373 u. 613, 1913; **16**, 547, 1914.

72) R. Holm, Physik. Zeitschr. **15**, 241, 289, 782, 914; **16**, 20, 70, 1915; **17**, 402, 1916; **19**, 548, 1918; **21**, 298, 1920; R. Holm u. Thea Krüger, Physik. Zeitschr. **20**, 1, 1919.

73) C. A. Skinner, Phys. Rev. **5**, 483, 1915; **6**, 158, 1915; **9**, 97 u. 314, 1917; **12**, 139 u. 143, 1918; W. L. Cheney, Phys. Rev. **7**, 241, 1916; W. Neuswanger, Phys. Rev. **7**, 253, 1919.

74) Edgar Meyer u. H. Schüler, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918.

Den Ursprungsort nun der die Kathodenstrahlen auslösenden Kanalstrahlen legt Holm in den Saum des negativen Glimmlichtes; die Kanalstrahlen ihrerseits werden durch Stoß der Elektronen erzeugt, die beim Durchlaufen des Feldes vor der Kathode die genügende Energie erworben haben. Genügt das Feld nicht, so kann der Strom nicht unterhalten werden und die Entladung erlischt. Dies tritt ein, wenn der minimale Kathodenfall, der sogenannte „normale" unterschritten wird. Die Zahl der vor der Kathode im Gasraum entstehenden Elektronen wäre demnach vernachlässigbar klein, ebenso die Zahl der Wiedervereinigungen im ersten Dunkelraum. Das äußerst geringe Leuchten dieser Schicht bestätigt die Annahme. Aus der scharfen Grenze des Glimmlichts nach der Kathodenseite hin wird der Schluß gezogen, daß der Glimmlichtsaum durch die primären Kathodenstrahlen erregt wird.

Ältere Theorien nennen den Glimmlichtsaum die Reichweite der primären Elektronen. Das ist jedoch vom gaskinetischen Standpunkt aus nicht zu halten. Holm macht sich folgende Vorstellung: In starken Feldern, z. B. dicht vor der Kathode sind Wiedervereinigungen bei der großen Geschwindigkeit der Elektronen selten. Treten jedoch die Elektronen in ein schwaches Feld, so bleiben sie an neutralen Molekülen kleben, werden dabei gebremst und können aus dem lockeren Verband Molekül-Elektron in der Nähe eines positiven Ions herausgerissen und mit diesem zur Wiedervereinigung gebracht werden. Im Leuchten des Glimmlichtsaumes dokumentieren sich der Wechsel in der Stärke des Feldes und die dadurch bedingten Wiedervereinigungen.

Nicht berücksichtigt in seiner Theorie hat Holm eine eventuelle starke Temperatursteigerung des Gases vor der Kathode, und dies ist der Vorwurf, den vor allem Günther-Schulze[75]) ihm macht. Nach diesem Autor ist der Gasraum direkt vor der negativen Elektrode sehr hoch erhitzt (angegeben wird ca. 720°), so daß mit der veränderten Dichte des Gases auch die Ansätze für die Anzahl der Zusammenstöße, die Stromdichte usw. geändert werden müßten. Diese Anschauung steht jedoch im Gegensatz zu der sonst üblichen. Speziell hat R. Seeliger[76]) Gegenversuche angestellt, indem er unter anderem die Kathode auf die Temperatur der flüssigen Luft brachte oder die Stromdichte um ein Vielfaches erhöhte, ohne die Schlüsse Günther-Schulzes bestätigen zu können.

§ 10. Eine noch viel umstrittene Frage ist die nach der Existenz des Kathodensprungs. Man versteht darunter einen Potentialsprung direkt an der Kathode, der dann auftreten würde, wenn ihr unmittelbar eine positive Raumladung vorgelagert ist. Skinner (Phys. Rev. 9, 1917) und Westphal[77]) vertreten diese Ansicht und sind zu diesem Resultat durch Sonden- oder Querkathodenstrahlmessungen gekommen. Brose[78]) mißt optisch die Feldverteilung im Dunkelraum und findet vom Glimmsaum herkommend anfangs ein Steigen des Feldes, dann dicht vor der Kathode ein starkes Fallen. Er schließt auf eine positive Raumladung im Dunkelraum, unmittelbar vor der Kathode auf eine negative. Auf alle Fälle müßten im Fall eines Kathodensprunges die Kathodenstrahlen mit einer gewissen, von Null verschiedenen Geschwindigkeit in den Gasraum eintreten. Demgegenüber vertritt Kossel[79]) die Ansicht, daß die Elektronen mit einer Geschwindigkeit von höchsens einigen Volt die Kathode verlassen. Durch Versenken der Kathodenmitte und Anlegen eines ganz schwachen Gegenfeldes von einigen Volt zwischen Kathodenrand und versenkter Zentralkathode gelingt es ihm, die Kathodenstrahlen vollständig umzusteuern, d. h. sie am Eintreten in den Entladungsraum zu hindern. Die Notwendigkeit, einen Kathodensprung an kalten Elektroden anzunehmen, besteht nach Kossel also nicht, vielmehr, meint der Autor, könnte ein solcher durch Sondenmessungen vorgetäuscht werden. Diese von Kossel bestimmte Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen wäre danach eine ähnliche für die Glimmlichtröhre, wie sie Holst und Oosterhuis bei ganz schwachen Strömen, mit denen sie Funkenpotentiale maßen, auch gefunden haben. Hier bei Kathodenstrahlen beträgt sie 2—4 Volt, bei Holst nach Bestimmungen in Neon, wo nach Durchlaufen der ersten Ionisationsspannnung die Ionisation auch tatsächlich eintritt, ist sie annähernd Null. Wie die Verhältnisse jedoch wirklich liegen, scheint bei den sehr verschiedenen Meinungen, die bisher über diesen Punkt noch bestehen, vorläufig noch nicht eindeutig festgestellt zu sein.

§ 11. Ein Analogon zum Paschenschen Gesetz finden wir für die Länge des Kathodendunkelraumes in seiner Abhängigkeit vom Druck. Für die Verhältnisse des normalen Kathodenfalls (den allein wir zum Vergleich heranziehen dürfen), gilt in Analogie zum Goldsteinschen[80]) Gesetz für die Schichtlänge der positiven Säule,

75) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. **15**, 8, 1923 u. **19**, 313, 1923.
76) R. Seeliger, Zeitschr. f. Phys. **16**, 211, 1923.
77) W. H. Westphal, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 275, 1910 u. **14**, 223, 1912.
78) E. Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.
79) W. Kossel, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **18**, 326, 1922
80) E. Goldstein, Wien. Ber. 1881, S. 876.

nach Lehmann[81]) die Beziehung $d \cdot p = \text{const}$, wo d die Dunkelraumlänge, p den Druck darstellt, während Hehl[82]) für Wasserstoff mit *Al*- oder *Pt*-Kathode die Gleichung aufstellt: $d \cdot p^m = \text{const}$. Hierin ist m eine Zahl zwischen o und 1, und variiert mit verschiedenem Kathodenmaterial. Etwas anders fassen Aston und Watson[83]) und Aston[84]) die Abhängigkeit auf, wenn sie schreiben: $d = \frac{a}{p} + \frac{b}{\sqrt{j}}$. Die Konstante a wechselt mit dem Elektrodenmaterial und dem Gas, die Konstante b ist von beiden unabhängig und klein gegen a, j ist die Stromdichte, p der Druck.

Die Anzahl freier Elektronenweglängen, die sich ergibt, wenn man die normale Dunkelraumlänge durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen dividiert, beträgt nach einer Tabelle von Seeliger (a. a. O. S. 238):

Tabelle VI.

Gas	Elektronenweglänge	Molekülweglänge	Beobachter
He	9	52	Holm
N_2	16	134	Hehl
	15	129	Riecke, Ebert, Ewers
H_2	16	134	Holm
	17,6	143	Ebert und Ewers
O_2	3,6	21	Ebert und Ewers

Eine ähnliche Tabelle läßt sich nach Thomson für das Minimumpotential aufstellen. Ich nehme sie aus einer Zusammenstellung von Schumann[85]) (S. 51):

Tabelle VII.

Gas	Elektronenweglänge	Molekülweglänge	Beobachter
He	32	182	Gill und Pidduck[86])
N_2	16	93	Strutt[87])
Luft	14	78	E. Meyer[88])
H_2	15	85	Carr[89])
	11	61,7	Carr[89])
O_2	16	92	Carr[89])

81) H. Lehmann, Verh. d. Naturw. Ver. Karlsruhe 15, 53, 1902.
82) N. Hehl, Physik. Zeitschr. 3, 548, 1902.
83) J. Aston u. Watson, Proc. Roy. Soc. 86, 168, 1912.
84) J. Aston, Proc. Roy. Soc. 87, 428 u. 437, 1912.
85) O. Schumann, Elektr. Durchbruchsfeldstärke in Gasen. Berlin 1923.
86) E. W. B. Gill u. F. B. Pidduck, Phil. Mag. (6) 16, 280, 1908 u. 23, 837, 1912.
87) R. J. Strutt, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 193, 377, 1900.
88) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58, 297, 1919.
89) W. C. Carr, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 201, 403, 1892; Proc. and Trans. Roy. Soc. Canada (2) 8, Sect. III, 161, 1902.

Die Werte sind für die Funkenentladung zwar durchweg größer, man sieht aber den gleichen Gang und ungefähr die gleiche Größenordnung. Bei der Ungenauigkeit, die sowohl bei der Messung der Dunkelraumlänge als auch bei der Bestimmung von p_{min} besteht, läßt sich ein genaues Übereinstimmen kaum erwarten.

§ 12. Noch einige Worte über den Einfluß eines Magnetfeldes auf beide Entladungsformen.

Auf den Wert des Kathodenfalls hat ein longitudinales Magnetfeld nach Stark[90]) keinen, nach Holm (Physik. Zeitschr. 16, 23, 1915) einen geringen Einfluß. Nach More und Mauchly[91]), Paalzow und Neesen[92]), und Almy[93]) hingegen drückt das longitudinale Magnetfeld die Spannung zwischen Anode und Kathode in der Glimmlichtröhre beträchtlich herunter. Eine Verkürzung des Kathodendunkelraumes im transversalen Magnetfeld finden einheitlich alle soeben erwähnten Autoren. Man hat sich das so zu erklären, daß die Elektronen dem Einfluß der magnetischen Kraftlinien folgend auf Spiralbahnen fliegen, und die Dimension des Dunkelraumes entsprechend der Verkürzung der geradlinigen Komponente ihrer Bahn herabgesetzt wird.

Für das Funkenpotential findet Edgar Meyer[94]) für größere Elektrodenstrecken bei Anwendung eines transversalen Magnetfeldes eine Erhöhung. Nur seine kürzeste Funkenstrecke zeigt mit angelegtem schwachem Magnetfeld eine Erniedrigung, bei starkem Feld die gleiche Erhöhung. Er erklärt die Erscheinung gleichfalls mit den Spiralbahnen, auf die die Elektronen durch das Magnetfeld gebracht werden. Bei seiner planparallelen Funkenstrecke werden sie aus dem homogenen elektrischen Feld herausgeschleudert und gehen daher für die Entladung verloren. Erst eine höhere Spannung vermag so viele Elektronen zum ionisierenden Stoß zu bringen, daß der Funken doch zündet. In einer späteren Arbeit[95]) hat Meyer diese Ansicht noch weiter experimentell gestützt. Im Anschluß an Meyers Arbeit und auf seine Veranlassung vermeidet Wehrli[96]) dieses Herauswerfen der Elektronen aus der Entladungsbahn, wenn er eine Zylinderfunkenstrecke benutzt. Jedes negative Teilchen, auch wenn es auf Spiralbahnen geht, muß doch

90) J. Stark, Elektrizität in Gasen, S. 406. Leipzig 1902.
91) More u. Mauchly, Phil. Mag. 26, 252, 1913.
92) Paalzow u. Neesen, Phil. Mag. 1, 563, 1900.
93) Almy, Proc. Cambr. Soc. 11, 183, 1901.
94) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58, 297, 1919.
95) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 67, 1, 1922.
96) M. Wehrli, Ann. d. Phys. 69, 285, 1922.

schließlich die Anode erreichen. Die Energie, die ein Elektron auf der freien Weglänge erlangt, wird dabei geschwächt, da der Spannungsabfall pro durchlaufener Weglänge ja vermindert ist. Wehrli findet für kleine Drucke das Funkenpotential im Magnetfeld erniedrigt, für große erhöht. Der Umkehrpunkt liegt bei einem größeren Wert, als es dem kritischen Drucke entspricht.

(Eingegangen 4. Juli 1924.)

BESPRECHUNGEN.

J. Zenneck, Elektronen- und Ionenströme. Experimentalvortrag bei der Jahresversammlung des Verbandes Deutscher Elektrotechniker am 30. Mai 1922. gr. 8°. 48 S. m. 41 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1923. M. 1.50.

Der Stoff ist in drei Teile angeordnet: I. Elektronenstrom im Hochvakuum; II. Ionenströme in Gasen; III. Der Lichtbogen. Nach einer kurzen Einleitung über die Grundanschauung der elektrischen Strömung vom Standpunkt der Ionen- und Elektronentheorie wird im ersten Teil der Edisoneffekt bei Glühlampen und die Einseitigkeit des Stromes in der Hochvakuumröhre mit Glühkathode besprochen. Es folgt dann der Hochvakuumgleichrichter und das Elektronenrelais als Verstärker und Schwingungsgenerator. Im zweiten Teil wird der Unterschied zwischen den Elektronenströmen im hohen Vakuum und den Ionenströmen in Gasen zunächst am Beispiel des elektrodenlosen Ringstromes im Stickstoff erörtert und von den Leuchtvorgängen zu den Fragen der Atomkonstitution, der Lichterregung und Ionisierung übergeleitet. Anschließend werden die Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen näher behandelt. Als Anwendungen werden besprochen: Das Moore-Licht, die Glimmlichtlampe, die Koronabildung und die elektrische Entstaubung. Der dritte Teil bringt die elektrischen Vorgänge im Lichtbogen mit Beschreibung einiger besonders schöner Versuche, außerdem die Quecksilberbogenlampe und den Quecksilbergleichrichter. Die Lektüre des ganz elementar abgefaßten, meisterhaft geschriebenen Büchleins, das eine Fülle schöner Demonstrationsversuche enthält, wird sowohl dem für die Physik und ihre Anwendungen interessierten Laien als auch dem Fachmann einen großen Genuß bereiten. Wenn der Verf. in der Einleitung meint, ein Experimentalvortrag auf Papier verhielte sich zu dem im Hörsaal wie eine Opernpartitur zur Oper, so wird man nach der Lektüre dieser Partitur nur lebhaft bedauern können, die Oper nicht gehört zu haben. Rüchardt.

H. Greinacher, Ionen und Elektronen. gr. 8°. 58 S. m. 26 Abbildungen. Leipzig-Berlin, B. G. Teubner. 1924. M. 1.60.

Die kleine Schrift ist im wesentlichen ein Abdruck aus dem „Bulletin des Schweizer Elektrotechnischen Vereins" (Heft 11 u. 12, 1922 und Heft 1, 1923). Es handelt sich um eine einführende Darstellung des Gebietes, die nach den einleitenden Angaben des Verfassers zum Teil als Ergänzung seines aus Experimentalvorlesungen hervorgegangenen Büchleins „Einführung in die Ionen- und Elektronenlehre der Gase" (P. Haupt, Berlin) gedacht ist. Die theoretische Seite der Vorgänge ist stärker betont und eine ziemlich ausführliche Darstellung der Meßmethoden gegeben. Der Stoff ist in 6 Abschnitte eingeteilt: 1. Volumenionisierung; 2. Messung der Ionenströme; 3. Eigenschaften der Ionen; 4. Oberflächenionisierung; 5. Gesetze frei bewegter Ionen; 6. Verwendung der Elektronenröhre. Im ersten Abschnitt wird der allgemeine Mechanismus der Ionenleitung behandelt, der dritte handelt über Bestimmung der Beweglichkeit, e-Bestimmung an ultramikroskopischen Teilchen und Ionendruck. Im vierten Abschnitt findet sich die Theorie der Thermoionenströme in Gasen und im hohen Vakuum, während der fünfte die Stoßionisierung und die magnetische Ablenkung bewegter Ionen bringt. Der sechste Abschnitt ist der Elektronenröhre vorbehalten. Es wird hier für die Gitterröhre wesentlich die Barkhausensche Kennlinienformel auf ihre Richtigkeit hin diskutiert und die vom Verfasser gegebene Korrektur angegeben. Auf die Bestimmung von $\frac{e}{m}$ durch Messung des Raumladungsstromes oder der magnetischen Ablenkung in Hochvakuumröhren mit Glühelektroden wird hingewiesen und die vom Verfasser stammende Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit ausführlicher erörtert. Als einzige praktische Anwendung ist die Elektronenröhre als Gleichstromverstärker behandelt. Vielleicht würde das anregende Schriftchen einen größeren Leserkreis finden, wenn die oft etwas zu weitschweifige mathematische Behandlung mehr in den Hintergrund träte. Auch scheint dem Ref. in der Auswahl und Raumverteilung des Stoffes eine für eine „einführende" Darstellung zum Teil zu weitgehende Bevorzugung ziemlich spezieller Fragen vorzuliegen. Rüchardt.

Berichtigung.

In der Besprechung Auerbach, Tonkunst und bildende Kunst vom Standpunkte des Naturforschers (Heft 14, S. 367), ist durch ein Versehen in der Druckerei der Sinn eines Satzes entstellt worden; es ist dort (1. Spalte, Zeile 20 v. u.) „ein" vor „einseitiger" zu streichen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

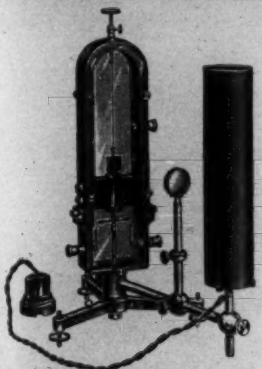
Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. August Kopff zum ord. Professor der theoretischen Astronomie an der Universität Berlin, der a. o. Professor der Physik an der Universität Breslau Dr. R. Ladenburg zum wissenschaftlichen Mitgliede des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.

Verliehen: Dem Privatdozent für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Hannover Dr. H. Brauns die Amtsbezeichnung a. o. Professor.

Gestorben: Der Generalsekretär der ungarischen Akademie der Wissenschaften ehemal. Professor der Physik am Polytechnikum in Budapest Dr. Koloman Szily, der ord. Professor für Mechanik an der Technischen Hochschule in München Geheimrat Dr. A. Föppl.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



61392. Drehspul-Spiegelgalvanometer.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren

Ölluftpumpen

Experimentier-Schalttafeln

Projektions-Apparate

Laboratorienmöbel

In gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

DIE KAUFMÄNNISCHE INVENTUR
Gesetzliche Vorschriften
Organisation, Aufnahme, Inventurbücher, Aufnahmebogen, Bewertung, Verfahren und Handelsbrauch, Abschreibung einschl. Tabelle über zulässige Abschreibungssätze, Reserven, Rückstellungen, Rücklagen, schwebende Engagements usw.
von Johannes Schreier
52 Seiten — Preis 1.— Gm.

BILANZ-POLITIK
Buch- u. Bilanz-Operationen hinsichtl. der Aufmachung, Frisierung, Schönung, Verschleierung u. Fälschung der Bilanz sowie hinsichtl. der Bewertung, Abschreibung, Bildung von Reserven u. Rückstellungen, Gewinnverteilung u. Dividendenausschüttung
von Bücherrevisor Joh. Schreier
32 Seiten broschiert — Preis —.75 Gm.

BILANZTYPEN
Roh-, Probe-, Umsatz-, Verkehrs-, Erfolgs-, Betriebs-, Vermögens-, Zwischen-, Liquidations-, Fusions- und Konkurs-Bilanzen mit erläuterter Abschluß- und Bilanz-Tabelle für die Aufstellung der Jahresbilanz nebst Gewinn- und Verlustrechnungen bei doppelter Buchführung
von Bücherrevisor Joh. Schreier
Beispiele aus der Praxis — Preis —.50 Gm.

FABRIKATION UND VERKAUF
Neue Wege zur Förderung der Produktion und Hebung des Absatzes
von Dr. Kurt Th. Friedländer
140 Seiten broschiert — Preis 1.25 Gm.

DIE ORGAN. BETRIEBSFÜHRUNG FÜR MASCHINENFABRIKEN
Praktischer Wegweiser zur Produktionssteigerung und Verbilligung auf betriebsorganisatorischem Wege
von Fritz Fabisch
44 Seiten und 22 Vordrucke mit Tasche — Preis 1.25 Gm.

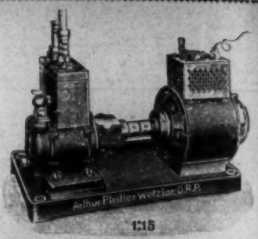
HANDBUCH ZUR SELBSTKOSTENBERECHNUNG FÜR HOLZBEARBEITUNGSBETRIEBE
von Fritz Fabisch
64 Seiten und 27 Vordrucke — Preis 1.25 Gm.

BILANZ-STATISTIK
Vermögens-, Gewinn- und Verlust-, Gewinnverteilungs-, Abschreibungs-, Umsatz-, Liquiditäts- und Rentabilitäts-Statistik in tabellarischer und graphischer Form
von Johannes Schreier
25 Seiten broschiert — Preis —.75 Gm.

DIE KARTEI
ihre Anlage und Führung
Ein Handbuch für den praktischen Gebrauch
von Victor Vogt
Neu bearbeitet von Dr. Porstmann
92 Seiten broschiert — Preis 1.50 Gm.

Bestellungen werden gegen Vorausbezahlung oder Nachnahme ausgeführt
ZU BEZIEHEN DURCH „ORGANISATION" VERLAGSGES. M. B. H., BERLIN W 35
Postscheck-Konto 22868

Pfeiffer's



1:15

Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

1:20

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

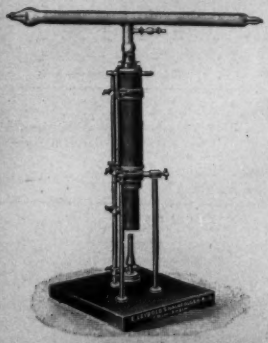
Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente angemeldet


$^1/_{12}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.